J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 19, No. 2, April 2008, 191-198

혼합폐플라스틱의 열분해로부터 생성된 고분자성분의 열적분해

오세천† · 류재훈* · 곽 현* · 배성열*,† · 이경환**

공주대학교 환경공학과, *한양대학교 화학공학과, **한국에너지기술연구원 에너지전환연구부
(2007년 12월 31일 접수, 2008년 3월 7일 채택)

Thermal Degradation of High Molecular Components Obtained from Pyrolysis of Mixed Waste Plastics

Sea Cheon Oh†, Jae Hun Ryu*, Hyun Kwak, Seong-Youl Bae*,†, and Kyong-Hwan Lee**

Department of Environmental Engineering, Kongju National University, 275, Chungnam 330-717, Korea
**Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Gyeonggi-do 426-791, Korea*
***Department of Energy Conversion Technology, KIER, Daejeon 305-343, Korea*
(Received December 31, 2007; accepted March 7, 2008)

혼합폐플라스틱의 열분해로부터 얻어진 고분자성분의 열적분해 특성에 대한 연구를 TGA와 GC-MS를 이용하여 수행하였다. 열적분해의 속도론적 연구는 10~50 ℃/min 사이의 여러 가열속도에서 비등온 질량감소 기술을 이용하여 수행하였으며 활성화 에너지 및 반응차수 등과 같은 속도 상수들에 대한 정보를 얻기 위하여 문헌에 제시된 여러 가지의 속도론 해석 방법을 이용하여 질량감소 곡선 및 그 미분 값을 해석하였다. 또한 회분식 열분해 반응기를 이용하여 반응온도 및 반응시간에 따른 액상 생성물의 수율변화를 고찰하였으며 GC-MS를 이용하여 반응온도의 증가에 따른 액상 생성물의 특성연구를 수행하였다.

The thermal degradation characteristics of high molecular components obtained from pyrolysis of mixed waste plastics have been studied by thermogravimetric analysis (TGA) and gas chromatography spectrometry (GC-MS). The kinetics of thermal degradation has been studied by a conventional nonisothermal thermogravimetric technique at several heating rates between 10 and 50 ℃/min. The dynamic thermogravimetric analysis curve and its derivative have been analyzed using a variety of analytical methods reported in the literature to obtain information on the kinetic parameters such as activation energies and reaction orders. The yields of liquid products have been monitored by batch pyrolysis reactor under various reaction temperatures and reaction times. And the characteristic of liquid products with the increase in reaction temperature has been performed by GC-MS.

Keywords: *thermal degradation, waste plastics, pyrolysis, high molecular components*

1. 서 론

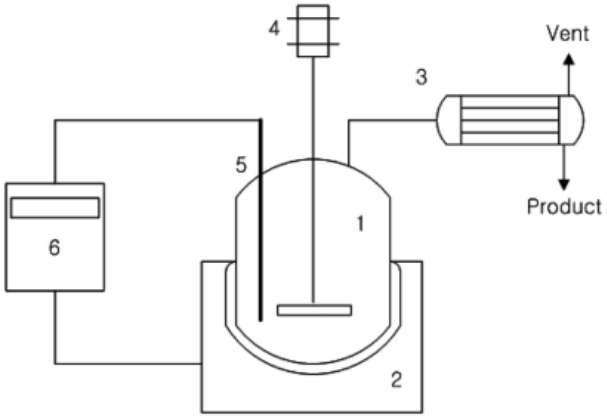
폐플라스틱 열분해 기술의 개발은 폐기물로부터 에너지를 회수하기 위한 목적으로 1970년대에 시작되었으며 이후 유기성폐기물의 열분해에 대한 많은 연구가 진행되었다[1-4]. 이러한 열분해 기술은 폐기물로부터 유용한 에너지 또는 탄화수소 화합물을 생산할 수 있다는 장점으로 인하여 폐기물의 처리기술뿐만 아니라 대체에너지 기술로 인식되고 있음에도 불구하고 경제성 및 열분해 공정의 기술적인 문제점 등으로 인하여 아직 완전한 상용화에는 이르지 못하고 있는 실정에 있다[5]. 그러나 최근 국제적인 에너지문제로 인하여 폐플라스틱의 열분해 공정에 대한 경제성 문제는 계속적으로 향상되고 있으며 기술적인 문제에 있어서 또한 꾸준한 연구개발을 통하여 많은 부분이 해소된 상태에 있다. 따라서 현재 일부 비정기적이기는 하나 폐플라스틱의 열분해 공정이 가동 중에 있으며 특히 킬른형 반응기를 이용한 열분해 공정의 경우 그 공정상의 특성으로 인하여 종말품 형태의 폐플라스틱을 전처리 공정을 최소화하여 열분해 처리할 수 있다는 장점으로 인하여 관심의 대상이 되고 있다.

그러나 이러한 킬른형 열분해 공정의 경우 다량의 이물질이 함유된 종말품 형태의 폐플라스틱을 대상으로 열분해 처리가 가능하다는 장점은 있으나 현재 운전과정에서 생성되는 오일의 구성성분을 보면 경질유 및 중질유가 평균적으로 40%와 30%를 각각 차지하고 있으며 다량의 고분자량 성분으로 구성되어 있는 왁스상 또한 약 30%를 함유하고 있어 생성되는 오일이 쉽게 응고되는 현상이 발생되어 생성오일의 저장성 및 활용성 등과 같은 제품성에 많은 문제점을 가지고 있다. 따라서 산업체 연료유로 사용 가능한 오일을 생산하기 위해서는 생성물의 고급화 기술이 절실히 필요한 상황에 있다. 본 연구에서는 이러한 킬른형 열분해 공정으로부터 생성된 왁스상의 고분자량 성분을 산업체 연료유로 사용 가능하도록 하기 위한 2차 열분해 공정개발을 위하여 고분자량 성분의 열분해

† 교신저자 (e-mail: ohsec@kongju.ac.kr, bae5272@hanyang.ac.kr)

Table 1. Proximate Analysis

Item	Weight fraction (%)
Initial moisture	1.80
Volatile matter	98.16
Fixed carbon	0.00
Ash	0.04



1. Pyrolysis reactor 2. Heating mantle
3. Condenser 4. Stirrer
5. Thermocouple 6. PID temperature controller

Figure 1. Schematic diagram of pyrolysis reactor.

특성에 대한 연구를 수행하였으며 이를 위하여 시료로는 실제 킬른형 열분해 반응기로부터 생성된 상온에서 왁스상을 형성하는 고분자량 성분의 생성물을 사용하였다. 열분해 반응의 속도론적 해석에 있어서는 자세한 열분해 반응에 대한 메커니즘의 규명보다는 반응장치의 설계 또는 최적 운전조건의 설정 등 엔지니어링 측면의 활용을 위하여 활성화 에너지 및 반응차수 등과 같은 속도 상수들에 대한 정보를 얻고자 기존의 문헌[6-11]에 제시된 여러 가지의 속도론 해석 방법을 이용하여 질량감소 곡선 및 그 미분값을 해석하여 비교분석하였다. 또한 열분해 생성물의 특성분석에 있어서는 회분식 열분해 반응기를 이용하여 반응온도 및 반응시간에 따른 액상 생성물의 수율변화를 고찰하였으며 반응온도의 변화에 따른 액상 생성물의 성분변화를 고찰하고자 GC-MS를 이용하여 생성된 액상 성분의 정량 및 정성분석을 수행하였다.

2. 실 험

본 연구에 사용된 시료는 킬른형 열분해 반응기를 통하여 혼합폐플라스틱 종말품으로부터 액상의 연료유를 회수하는 과정에서 생성되는 고상의 왁스형태의 고분자량 성분으로 Table 1에 공업분석결과를 나타내었다. Table 1의 공업분석결과를 보면 거의 대부분 휘발성 물질로 이뤄져 있음을 알 수 있으며 매우 소량의 수분과 ash로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이는 본 연구에 사용된 시료가 혼합폐플라스틱 종말품의 1차 열분해를 통하여 가스화 된 후 다시 냉각되어 생성된 오일이기 때문으로 판단된다. 반응기를 이용한 분해특성 실험에 앞서 속도론적 해석을 위하여 TGA (Shimadzu TGA-50)실험을 하였다. 이때 사용된 시료의 무게는 약 10~11 mg으로 하였으며 20 mL/min 유속의 질소분위기에서 10, 20, 30, 40 및 50 ℃/min으로 가열속도를 변화시키면서 상온에서 500 ℃까지 승온하였다. 또한 본 연구의 열분해 생성물의 특성분석 실험을 위하여 사용된 회분식 열분해반응 실험장치의 개략도를 Figure 1에 나타내었다. 1 L의 Flask 반응기에 200 g의 시료를 넣은 후 상온에서 미리 설정된 반응온도까지 가열시키며 응축기를 통하여 생성된 액상 생성물을 회수하여 분석하였다. 반응온도는 300, 375 및 400 ℃로 하였으며 회수된 액상 생성물의 정성 및 정량분석은 GC-MS (GC; Schmadzu GC-14A, MS; Schmadzu QP-5000)를 이용하여 분석하였다. 이때 열분해로부터 생성된 액상 생성물은 아세톤에 녹인 후 GC-MS에 주입하여 분석하였으며 본 실험에 사용된 GC-MS의 운전조건을 Table 2에 나타내었다.

3. 속도론 해석

고분자 물질의 열분해 반응에 대한 기초적인 속도론적 연구는 TGA (thermogravimetric analyzer)를 이용하여 가열에 의한 시료의 무게변화와 분해속도를 관찰하여 수행할 수 있다. 열분해 과정에서 전화율에 대한 속도식은 Arrhenius 형태의 n차식으로 가정하였을 때 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1-\alpha)^n \exp(-\frac{E}{RT}) \quad (1)$$

여기서 A는 pre-exponential 인자(l/min), α는 전화율, E는 활성화 에너지 (kJ/mol), n은 반응물의 겉보기 반응차수, R은 기체상수(0.008314 kJ/mol · K)를 나타내며 T 와 t는 절대온도(K)와 시간(min)을 각각 나타낸다.

3.1. Freeman-Carroll 방법

서로 다른 온도에서의 분해속도와 대수관계를 적용하면 식 (1)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta \ln(d\alpha/dt) = n\Delta\ln(1-\alpha) - (E/R)\Delta(1/T) \quad (2)$$

Freeman-Carroll 방법[6]의 경우 0.01의 일정한 $\Delta(1/T)$에 대하여 $\Delta \ln(d\alpha/dt)$과 $\Delta\ln(1-\alpha)$를 도시함으로써 전환율 α에 대한 활성화 에너지 E와 반응차수 n을 구할 수 있다. 그러나 일반적으로 TGA 실험결과를 적용하는 경우 적지 않은 오차를 발생하는 것으로 알려져 있다[11]. 따라서 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 다음과 같은 식 (3)을 이용하여 $\frac{\Delta \ln(d\alpha/dt)}{\Delta(1/T)}$ 과 $\frac{\Delta\ln(1-\alpha)}{\Delta(1/T)}$ 의 도시로부터 활성화 에너지와 반응차수를 구하였다.

3.2. Flynn-Wall method 방법

DTG 곡선은 식 (1)로부터 선형가열속도 β(K/min)를 이용하여 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$d\alpha/dT = (A/\beta)\exp(-E/RT)(1-\alpha)^n \quad (3)$$

최대 전환 속도에서의 $d^2\alpha/dT^2 = 0$이므로 식 (3)의 미분방정식으로부터 식(4)를 얻을 수 있다.

$$\frac{E}{nRT_m^2(1-\alpha_m)^{n-1}} = \frac{A}{\beta} exp(-E/RT_m) \quad (4)$$

식 (4)를 활성화 에너지에 대하여 정리하면 다음과 같다.

Table 2. Analysis Conditions of GC-MS

	Item	Conditions
Column	Column	EC-1 (30 m～0.25 mm～0.25 um)
	Column material	100% Dimethylpolysiloxane
	Carrier gas	He
	Injector temperature	280 ℃
	Source temperature	200 ℃
	Interface temperature	250 ℃
Oven	Initial temperature	40 ℃
	Initial time	4 min
	Heating rate	7 ℃/min
	Final temperature	280 ℃
	Final time	15 min

$$E = \frac{nRT_m^2 H_m}{(1-\alpha_m)} \tag{5}$$

여기서 T_m은 최대 전환 속도에서의 온도를 그리고 α_m와 H_m는 최대 전환 속도에서의 전환율 및 DTG 곡선의 높이를 각각 나타낸다.

Flynn and Wall[10]은 최대 전환 속도에서의 가열속도에 따른 전환율은 거의 변화가 없다는 가정 하에서 다음과 같은 식 (6)을 이용하여 서로 다른 가열속도에서의 최대 전환 속도 온도로부터 활성화 에너지를 구하였다.

$$\begin{aligned} E &= R\left(\frac{T_{m1}T_{m2}}{T_{m1}-T_{m2}}\right)\ln\left\{\left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right)\left(\frac{1-\alpha_{m2}}{1-\alpha_{m1}}\right)^{n-1}\left(\frac{T_{m2}}{T_{m1}}\right)^2\right\} \\ &\approx R\left(\frac{T_{m1}T_{m2}}{T_{m1}-T_{m2}}\right)\ln\left\{\left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right)\left(\frac{T_{m2}}{T_{m1}}\right)^2\right\} \end{aligned} \tag{6}$$

식 (6)에서 하첨자 1과 2는 서로 다른 가열속도에 관련된 값들을 나타낸다.

3.3. Friedman 방법

식 (1)에 대수관계를 적용하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln(d\alpha/dt) = \ln\{A(1-\alpha)^n\} - E/RT \tag{7}$$

식 (7)로부터 일정한 전환율에 대하여 가열속도를 매개변수로 하여 $\ln(d\alpha/dt)$와 $1/T$의 관계를 도시하여 기울기로부터 각 전환율에서의 활성화 에너지의 값을 구할 수 있다. 또한 절편 값 $\ln\{A(1-\alpha)^n\}$는 식 (8)로 나타낼 수 있다.

$$\ln\{A(1-\alpha)^n\} = \ln A + n\ln(1-\alpha) \tag{8}$$

각 전환율에서의 절편 값들로부터 식 (8)의 $\ln\{A(1-\alpha)^n\}$와 $\ln(1-\alpha)$의 관계를 도시하여 기울기로부터 반응차수를 구할 수 있다[7].

3.4. Ozawa 방법

식(3)을 다시 정리하면 다음과 같은 형태의 식 (9)를 얻을 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta}exp(-E/RT)dT \tag{9}$$

Ozawa[9]는 A, α, n 및 E가 T에 무관하다고 가정하여 식 (9)를 다음과 같이 적분하였다.

$$\begin{aligned} F(\alpha) &= \int_0^{\alpha}\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta}\int_0^{T}\exp(-E/RT)dT \\ &= \left(\frac{AE}{\beta R}\right)\{p(x)-p(x_0)\} \end{aligned} \tag{10}$$

여기서 $x = E/RT$

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

식 (10)의 양변에 대수를 취하면 식 (11)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log F(\alpha) = \log(AE/R) - \log\beta + \log p(E/RT) \tag{11}$$

식 (11)은 Doyle근사법을 이용하면 식(12)와 같이 된다.

$$\log F(\alpha) \approx \log(AE/R) - \log\beta - 2.315 - 0.4567(E/RT) \tag{12}$$

식 (12)로부터 일정한 전환율에 대하여 $\log\beta$ 와 $1/T$의 관계를 도시하여 기울기로부터 각 전환율에서의 활성화 에너지의 값을 구할 수 있다.

3.5. Coats-Redfern 방법

식 (9)의 우변과 좌변을 적분 근사법을 이용하면 다음과 같이 각각 나타낼 수 있다.

$$\int_0^{\alpha}\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} \approx \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}, n \neq 1, \tag{13}$$

$$= -\ln(1-\alpha) \quad n = 1 \tag{14}$$

그리고

$$\frac{A}{\beta}\int_0^{T}\exp(-E/RT)dT \approx \frac{ART^2}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\exp(-E/RT) \tag{15}$$

또한 식 (13)～(15)의 대수를 취하면 식 (16)과 (17)을 얻을 수 있다.

$$\ln\left\{\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right\} = \ln\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right) + \frac{-E}{RT}, n \neq 1, \tag{16}$$

$$\ln\left\{\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right\} = \ln\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right) + \frac{-E}{RT}, n = 1, \tag{17}$$

그러므로 반응차수를 가정한 후 다음의 관계식을 도시하여 기울기로부터 활성화 에너지의 값을 구할 수 있다[8].

$$Y = -\ln\left\{\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right\} \text{ vs. } \frac{1}{T} \quad n \neq 1, \tag{18}$$

Table 3. Kinetic Parameters Determined by Freeman-Carroll Method

Heating rate β (K/min)	Order of reaction n	Activation energy E (kJ/mol)
10	0.83	28.7
20	0.81	28.3
30	0.79	28.2
40	0.79	31.5
50	0.75	29.9

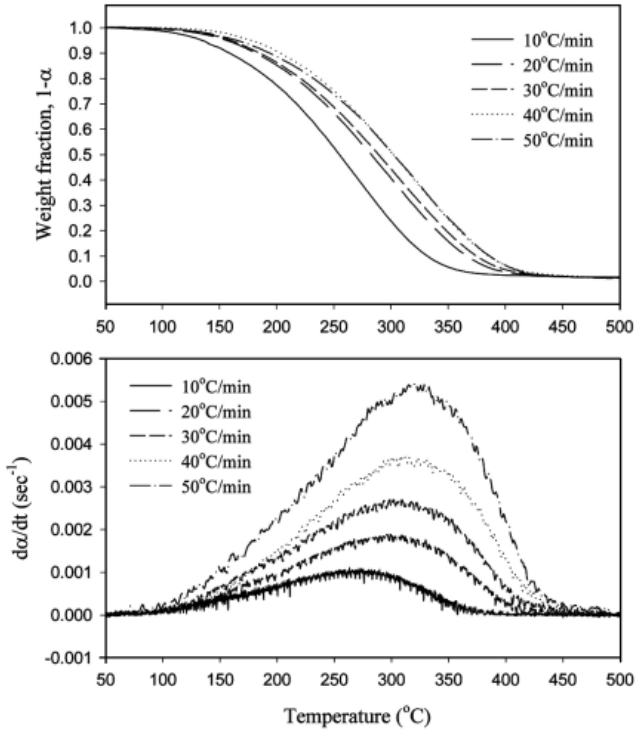


Figure 2. TG and DTG curves for various heating rates in nitrogen atmosphere.

$$Y = -\ln\left\{-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right\} \text{ vs. } \frac{1}{T}n = 1, \quad (19)$$

4. 결과 및 고찰

Figure 2에 본 연구에 사용된 시료의 TGA 및 DTG 분석결과를 나타내었다. Figure 2로부터 가열속도가 증가함에 따라 열분해 속도가 지연됨을 알 수 있으며 또한 450℃ 이전에 거의 모두 분해됨을 알 수 있다. 이는 Table 1의 공업분석결과로부터 알 수 있듯이 시료의 대부분이 휘발성 물질로 이루어져 있기 때문으로 판단된다. 본 연구에서는 Figure 2의 TG data를 이용하여 본 시료의 열분해 속도론적 연구를 수행하였다. Table 3에 Freeman-Carroll 방법으로 구한 각 가열속도에 대한 반응차수 및 활성화 에너지의 값을 각각 나타내었다. Table 3으로부터 반응차수는 문헌[12-14]에 발표된 고상 폐플라스틱의 반응차수와 유사한 0.75～0.83임을 알 수 있으나 활성화 에너지 값의 경우 폐플라스틱이나 액상 폐윤활유의 열분해 활성화 에너지의 값보다 낮은 28.2～31.5 kJ/mol임을 알 수 있다. 이는 본 연구에 사용된 시료자체가 폐플라스틱의 열분해로부터 생성된 고상의 왁스성분이라 할지라도 고분자량 성분뿐만이 아니라 저분자량의 성분 또한 시료에 적지 않은 양이 함유되었을 것으로 보이며 따라서 이러한 성분이 초기 승온과정에서 열분해 보다는 단순 증류작용에 의하여 중량감소를 가져왔기 때문으로 판단된다.

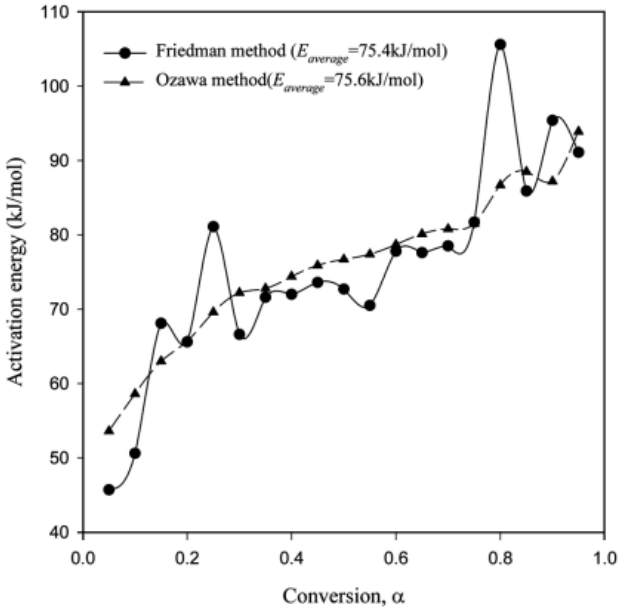


Figure 3. Activation energies over a range of conversion determined by Friedman and Ozawa methods.

Table 4에는 Flynn-Wall 방법의 적용을 위하여 Figure 2로부터 얻은 최대 분해속도에서의 data를 나타내었으며 Table 4의 data를 이용하여 구한 반응차수 및 활성화 에너지의 값을 Table 5에 나타내었다. Table 5로부터 Flynn-Wall 방법의 경우 Freeman-Carroll 방법에 비하여 높은 반응차수와 활성화 에너지의 값을 나타낼 뿐만 아니라 가열속도에 따라 결과 값이 크게 변함을 알 수 있다. 이는 Flynn-Wall 방법의 경우 앞에서 언급한 바와 같이 최대 전환 속도에서의 가열속도에 따른 전환율이 거의 변화가 없다는 가정 하에서 식 (6)을 사용할 수 있으나 Table 4로부터 최대 전환 속도에서의 전환율이 가열속도의 증가에 따라 적지 않게 변화하기 때문으로 판단되며 따라서 본 연구의 경우 Flynn-Wall 방법으로부터 얻은 Table 5의 경우 다소 결과의 신뢰성이 낮을 것으로 판단된다.

Coats-Redfern 방법의 경우 반응차수 n의 결정은 적절히 가정된 n값에 대하여 식 (18)와 (19)의 Y와 $1/T$의 도시에 있어서 직선성을 가장 잘 나타내는 값으로 결정할 수 있다. 본 연구에서는 0～2.0까지 0.25 간격으로 n을 가정하여 반응차수를 구하였다. 또한 이 때의 직선의 기울기로부터 활성화 에너지의 값을 구하였으며 그 결과를 Table 6 나타내었다. Table 6으로부터 Coats-Redfern 방법의 경우 Freeman-Carroll 방법의 경우와 매우 유사한 0.75～1.0의 반응차수와 28.7～35.0 kJ/mol의 활성화 에너지 값을 각각 얻을 수 있었다.

Figure 3에는 Friedman 및 Ozawa방법으로부터 구한 전환율에 따른 활성화 에너지의 값을 각각 나타내었다. Friedman 및 Ozawa 방법의 경우 다른 방법과는 달리 전환율에 따른 활성화 에너지 값의 변화를 고찰할 수 있는 장점이 있으며 따라서 Figure 3으로부터 전환율이 증가함에 따라 활성화 에너지의 값 또한 증가함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 바와 같이 초기 전환율의 경우 저분자량 성분의 단순 증류작용에 의한 중량감소로 인하여 활성화 에너지의 값이 낮게 나타나며 이후 고분자량 성분의 열분해에 의한 중량감소로 인하여 활성화 에너지의 값이 높게 나타나는 것으로 판단된다. 또한 Figure 3으로부터 전체 전환

Table 4. TG-DTG Data at Maximum Thermal Degradation Rate

Heating rate β (K/min)	Thermal degradation rate H_m	Temperature K	Fractional weight loss α_m
10	6.6439×10^{-3}	536.45	0.5500
20	5.6694×10^{-3}	569.25	0.5714
30	5.3949×10^{-3}	575.45	0.5674
40	5.5234×10^{-3}	588.85	0.5728
50	5.4204×10^{-3}	591.45	0.5824

Table 5. Kinetic Parameters Determined by Flynn-Wall Method

Heating rate β (K/min)	Order of reaction n	Activation energy E (kJ/mol)
10	1.67	58.9
20	2.86	102.0
30	2.57	90.8
40	2.94	109.6
50	3.27	123.3

Table 6. Kinetic Parameters Determined by Coats-Redfern Method

Heating rate β (K/min)	Order of reaction n	Activation energy E (kJ/mol)
10	1.00	30.3
20	1.00	31.5
30	1.00	31.1
40	1.00	35.0
50	0.75	28.7

율에서의 활성화 에너지 값의 경우 Freeman-Carroll 및 Coats-Redfern 방법의 경우보다 Friedman 및 Ozawa 방법 모두 높게 나타났으나 문헌 [12-14]에 발표된 고상 폐플라스틱이나 액상 폐윤활유의 열분해 활성화 에너지의 값보다 낮음을 확인할 수 있었다.

회분식 열분해 반응기를 이용한 반응시간에 따른 반응온도의 변화 및 액상 생성물의 수율결과를 Figure 4에 나타내었다. 먼저 반응온도를 350 ℃로 설정한 경우 23 min 만에 상온에서 반응온도인 350 ℃에 도달하였으며 반응온도를 375 ℃로 설정한 경우에는 28 min 만에 그리고 400 ℃인 경우에는 30 min 만에 각각 반응온도에 도달하였다. 또한 각 설정온도에 도달한 후 150 min 동안 반응온도를 유지시키며 열분해 반응 실험을 수행하였다. Figure 4로부터 각각의 경우 모두 승온과정에서 대부분의 액상 생성물이 회수됨을 알 수 있으며 설정된 반응온도에 도달된 이후 액상 생성물의 수율이 매우 낮음을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 앞에서 언급한 바와 같이 승온과정의 경우 저분자량 성분의 단순 증류작용에 의하여 상당량의 액상 생성물이 회수되기 때문이며 반응온도에 도달한 이후 매우 낮은 분해속도로 열분해가 일어나기 때문으로 판단된다. 또한 Figure 2의 TG data와 비교하여 보면 Figure 2의 경우 400 ℃ 이전에 거의 모든 시료가 분해됨을 알 수 있다. 그러나 회분식 반응기 실험의 경우 반응시간에 따른 잔류물 및 기상 생성물의 정량분석이 불가능한 관계로 최종 분해반응이 완료된 후 잔류물을 측정한 결과 350, 375 및 400 ℃의 반응온도에서 초기 시료량에 대하여 79.5, 71.7 및 62.1%의 잔류물이 각각 존재하였다. 따라서 설정된 반응온도에 도달한 이후 상당한 반응시간을 유지함에도 불구하고 Figure 4의 회분식 반응기 실험의 경우 열분해 생성물의 수율이 매우 낮아 상당량이 반응기 내에 잔류하고

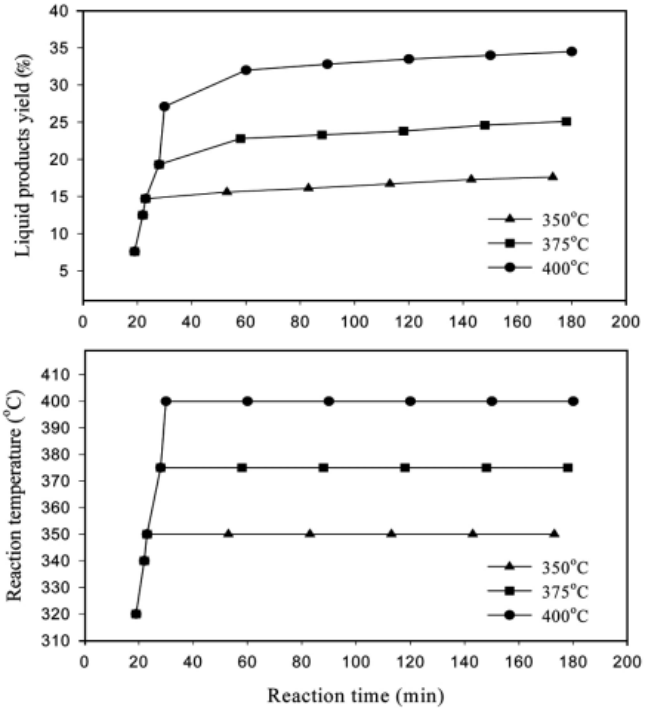


Figure 4. Liquid products yield and reaction temperature with increasing of reaction time.

있음을 알 수 있었다. 이는 TGA의 경우 매우 소량의 시료를 사용하여 분석하는 반면에 Figure 4의 회분식 반응기 실험의 경우 앞에서 언급한 바와 같이 200 g의 초기 시료를 사용함에 따라 반응기의 전열면적을 통한 열전달이 열분해에 필요한 열량을 충분히 전달하지 못하기 때문으로 판단된다.

또한 회분식 반응기를 이용한 열분해 후 잔류물의 분자량 분포를 열분해 전의 시료와 비교 고찰하고자 열분해 전·후에 대한 시료 및 잔류물의 GPC (Gel Permeation Chromatography) 분석결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5로부터 열분해 전·후의 시료와 잔류물의 분자량 분포를 비교하여 보면 열분해 후 시료에 함유되어 있는 저분자량 성분의 상당량이 감소하였음을 알 수 있으며 열분해 후 잔류물의 분자량 분포에 있어서는 오히려 시료에 비하여 분자량이 증가하였음을 알 수 있다. 이는 열분해 과정에 있어서 Figure 4에서 보는 바와 같이 승온과정에서의 증류작용에 의하여 저분자량 성분이 감소된 후 남은 고분자량 성분의 경우 오히려 시간이 지남에 따라 일부 불안전한 물질의 재결합에 의하여 분자량이 증가하기 때문으로 판단된다. 따라서 실제 혼합폐플라스틱 종말품으로부터 생성되는 고상의 왁스형태의 고분자량 성분을 추가로 열분해하고자 하는 경우 열전달 효율을 증가시키기 위한 반응기의 구조에 대한 검토와 함께 촉매 등과 같은 열분해 효율을 증가시킬 수 있는 방안이 검

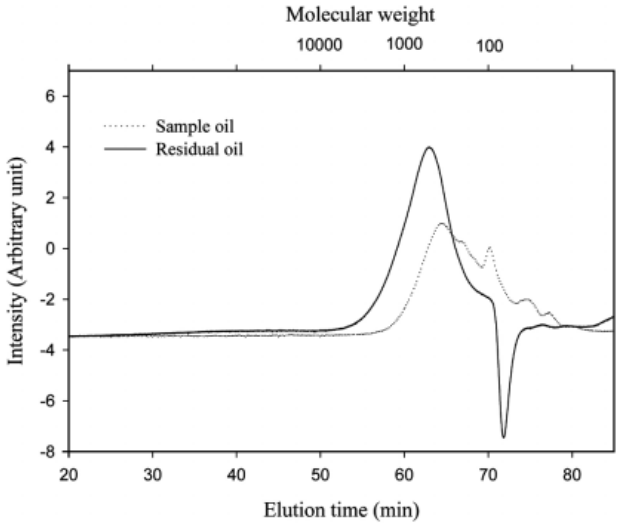


Figure 5. Molecular weight distribution obtained from GPC.

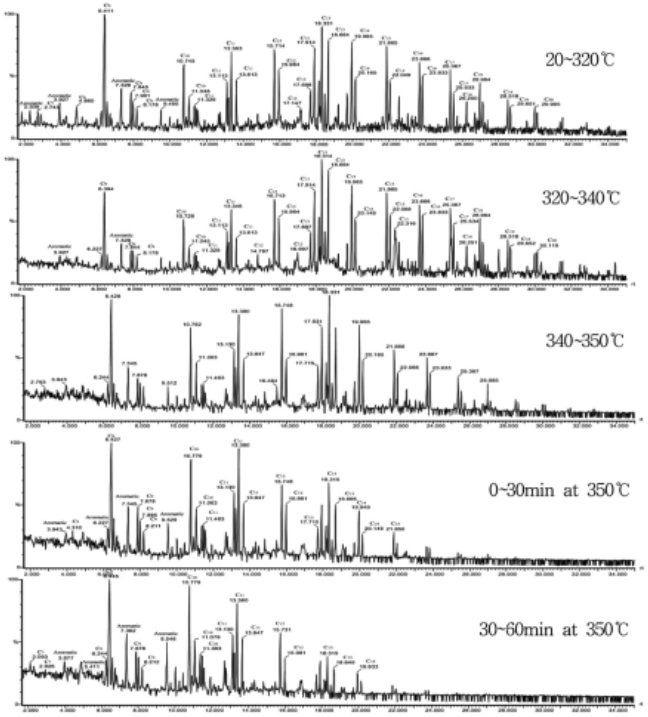


Figure 6. GC-MS chromatogram of liquid products at 350 ℃.

토되어야 할 것으로 판단된다.

Figure 6, 7과 8에 Figure 4의 각 반응온도에서 회수된 액상 생성물의 GC-MS chromatogram을 나타내었다. Figure 6의 반응온도를 350 ℃로 설정한 경우의 실험결과를 보면 상온에서 320 ℃까지의 승온과정에서 회수된 성분과 320 ℃에서 340 ℃까지의 승온과정에서 회수된 성분이 거의 유사함을 알 수 있으나 이후 350 ℃의 승온과정에서 생성된 성분은 다소 분자량이 감소하는 현상이 나타났다. 또한 350 ℃의 일정한 반응온도에서 생성된 성분의 경우 반응시간이 경과함에 따라 분자량이 감소하는 현상을 보이기는 하나 거의 유사한 성분의 생성물이 회수됨을 알 수 있으며 승온과정에서 생성된 성분과 비교하여 볼 때 350 ℃에서 생성된 성분의 분자량이 작음을 알 수 있다. 따라서 시료 중 함유되어 있던 저분

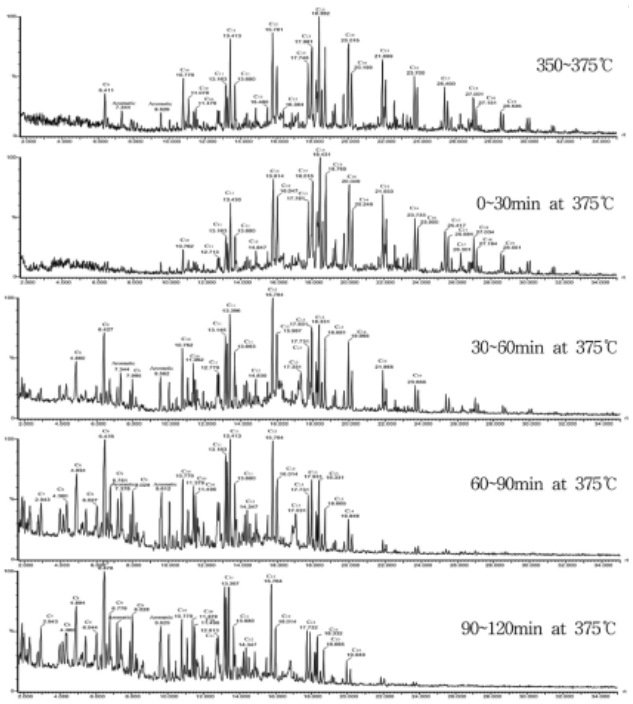


Figure 7. GC-MS chromatogram of liquid products to 375 ℃.

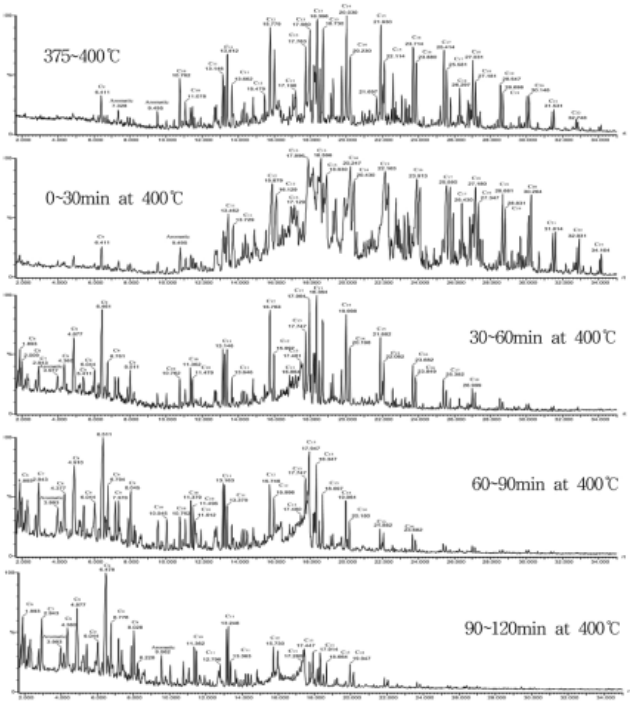


Figure 8. GC-MS chromatogram of liquid products to 400 ℃.

자량 성분의 대부분은 승온과정에서의 증류 작용에 의하여 회수된다고 볼 때 350 ℃에서 생성된 성분들의 경우 Figure 4로부터 승온과정에 비하여 비록 적은 양의 열분해 생성물이 회수되기는 하였으나 단순 증류보다는 열분해에 의하여 형성되었다고 판단된다.

반응온도를 375 ℃로 설정한 경우의 액상 생성물에 대한 Figure 7의 GC-MS 분석결과를 보면 350 ℃에서 375 ℃까지의 승온과정에서 회수

Table 7. Quantitative Analysis for Liquid Products by GC-MS

Temperature range (℃)	Aliphatic compounds				Aromatics compounds
	C_6～C_{10}	C_{11}～C_{15}	C_{16}～C_{20}	C_{21}～C_{30}	
20～320	24.16%	49.68%	20.17%	-	5.99%
320～340	11.67%	60.87%	24.36%	-	3.10%
340～350	22.33%	59.1%	9.16%	-	9.41%
0～30 min at 350 ℃	36.26%	41.27%	-	-	22.47%
30～60 min at 350 ℃	53.12%	29.01%	-	-	17.87%
350～375 ℃	12.69%	63.81%	19.97%	-	3.53%
0～30 min at 375 ℃	0.48%	76.12%	23.40%	-	-
30～60 min at 375 ℃	16.56%	77.14%	1.38%	-	4.92%
60～90 min at 375 ℃	34.65%	56.62%	-	-	8.73%
90～120 min at 375 ℃	44.35%	44.23%	-	-	11.42%
375～400 ℃	7.97%	65.64%	24.34%	0.30%	1.75%
0～30 min at 400 ℃	1.03%	67.85%	27.36%	3.43%	0.33%
30～60 min at 400 ℃	30.36%	63.30%	5.28%	-	1.06%
60～90 min at 400 ℃	49.41%	47.94%	0.28%	-	2.37%
90～120 min at 400 ℃	60.60%	36.32%	-	-	3.08%

된 성분의 경우 Figure 6의 350 ℃의 일정한 반응온도에서 회수된 성분의 경우보다는 350 ℃까지의 승온과정에서 회수된 성분과 유사함을 알 수 있으며 이후 375 ℃의 일정한 반응온도에서 회수된 성분의 경우 반응시간이 지남에 따라 점차 저분자량 성분이 생성됨을 알 수 있다. 따라서 375 ℃의 경우 또한 Figure 6과 같이 375 ℃까지의 승온과정에서 회수된 성분의 경우 대부분 증류 작용에 의하여 회수되는 것으로 판단되며 이 후 375 ℃의 일정한 반응온도에서 시간이 지남에 따라 생성된 성분의 경우 열분해에 의하여 생성된 성분으로 판단된다. 또한 Figure 8로부터 반응온도를 400 ℃로 설정한 경우에 있어서도 Figure 6 및 7과 같이 승온과정의 경우 대부분 증류작용에 의하여 생성물이 회수되며 이후 일정한 반응온도에서 시간이 지남에 따라 열분해에 의하여 생성물이 회수됨을 알 수 있다.

Table 7에는 각 반응온도에서 회수된 액상 생성물의 GC-MS 분석을 활용한 정량분석결과를 나타내었다. Table 7로부터 승온과정에서 회수된 생성물에 비하여 각 설정된 반응온도에 도달한 이후 보다 저탄소 성분으로 생성물이 회수됨을 알 수 있으며 반응시간이 증가함에 따라 점차 저탄소 성분이 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 승온과정의 경우 대부분 증류작용에 의하여 생성물이 회수되는 반면에 설정된 반응온도에 도달한 이후에는 열분해에 의하여 생성물이 회수되기 때문으로 판단된다. 또한 방향족 화합물의 경우 승온과정보다 설정된 반응온도에 도달한 이후 반응시간이 증가함에 따라 점차 증가함을 확인할 수 있었으며 설정된 반응온도가 증가함에 따라 감소함을 확인할 수 있었다.

5. 결 론

혼합폐플라스틱의 열분해로부터 얻어진 고분자량 성분의 열분해 특성에 대한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 질소분위기의 TGA분석결과로부터 시료의 대부분이 400 ℃ 이내에서 분해가 일어남을 확인할 수 있었다. 또한 열분해의 속도론 연구를 위한 Freeman-Carroll 및 Coats- Redfern 방법으로부터 0.75～1.0의 반응차수와 28.2～35.0 kJ/mol의 활성화 에너지 값을 각각 얻을 수 있었으며 Friedman 및 Ozawa 방법으로부터 전체 전환율에서 75.4 kJ/mol과 75.6 kJ/mol의 평균 활성화 에너지 값을 각각 얻을 수 있었다.

2) 회분식 열분해 반응기를 이용한 반응온도 및 반응시간의 변화에 따른 액상 생성물의 수율 실험결과로부터 승온과정에서 저분자량 성분의 단순 증류작용에 의하여 대부분의 액상 생성물이 회수됨을 알 수 있었으며 설정된 반응온도에 도달된 이후 열분해에 의한 액상 생성물의 수율은 매우 낮음을 확인할 수 있었다. 따라서 실제 혼합폐플라스틱 종말품으로부터 생성되는 고상의 왁스형태의 고분자량 성분을 추가로 열분해하고자 하는 경우 열전달 효율을 증가시키기 위한 반응기의 구조에 대한 검토가 충분히 이루어져야 할 것으로 판단된다.

3) GC-MS를 이용한 반응온도 및 반응시간의 변화에 따른 액상 생성물의 정성 및 정량분석으로부터 각 반응온도의 승온과정 및 반응온도에 도달한 후 초기 반응시간에서 분해가 쉽게 일어나는 성분은 거의 모두 분해가 일어난 후 이후 낮은 분해속도로 승온과정의 경우에 비하여 저분자량의 성분으로 분해됨을 확인할 수 있었다. 또한 열분해 전・후의 시료 및 잔류물에 대한 GPC 분석결과로부터 열분해 후 오히려 잔류물의 분자량이 증가함을 확인할 수 있었다. 따라서 실제 현장에 적용하기 위한 기술검토에 있어서는 열전달 효율의 증가와 더불어 촉매 등과 같은 열분해 효율을 증가시킬 수 있는 방안이 함께 검토되어야 할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. F. P. Eng and H. Ishida, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5021 (1986).
2. F. E. Okiemen and J. E. Ebhoaye, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1853 (1993).
3. H. C. Jun, S. C. Oh, H. P. Lee, H. T. Kim, and K. O. Yoo, *J. Ind. Eng. Chem.*, **5**, 143 (1999).
4. H. T. Kim and S. C. Oh, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 648 (2005).

5. S. C. Oh, *News & Information for Chemical Engineers*, **24**, 18 (2006).
6. E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Phys. Chem*., **62**, 394 (1958).
7. H. L. Friedman, *J. Polym. Sci*., *Part C*, **6**, 183 (1964).
8. A. W. Coat and J. P. Redfern, *Nature*, **201**, 68 (1964).
9. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **38**, 1881 (1965).
10. J. H. Flynn and L. A. Wall, *J. Res. Nat. Bur. Standards-A. Physics and Chemistry*, **70A**, 487 (1966).
11. J. D. Cooney, M. Day, and D. M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci*., **28**, 2887 (1983).
12. A. Jimenez, V. Berenguer, J. Lopez, and A. Sanchez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1565 (1993).
13. S. S. Kim, W. L. Yun, and S. U. Kim, *J. Korea Solid Wastes Engineering Society*, **15**, 685 (1998).
14. S. C. Oh, H. P. Lee, H. T. Kim, and K. O. Yoo, *Korean J. Chem. Eng*., **16**, 543 (1999).