



산업용 플라스틱 재료의 열분해 및 연소 특성에 관한 연구

임보수 · †안형환

한국교통대학교 안전공학과

(2015년 12월 23일 접수, 2016년 2월 22일 수정, 2016년 2월 23일 채택)

A Study on the Pyrolysis and Combustion Properties on Industrial Plastics

Lim Bosu · †Hyunghwan An

Dept. of Safety Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju
Chungbuk, Korea

(Received December 23, 2015; Revised February 22, 2016; Accepted February 23, 2016)

요약

산업용플라스틱의 열분해 및 연소시 연소가스 배출 특성을 알아보기 위하여 유해가스 측정 장치를 이용하여 분석하였다. 첫 번째 결과로써 PC의 경우 열분해는 400~450℃에서 분해가 진행되어 약 608℃에서 연소가 진행 되는 것으로 나타났다. 이 때 연소 전까지의 중량감소 속도는 0.03g/min이었다. 둘째 PET의 경우는 PC와 유사하게 420℃에서 분해가 시작하여 620℃에서 완료가 되는 것으로 나타났고, 연소 전 중량감소 속도는 0.044g/min인 것을 보였다. PET의 온도 상승에 따른 열분해속도는 연료가 첨가되어있는 경우 열분해속도가 느려지고 분해온도가 높아졌다.

Abstract - This study is analyzed by the test equipment of gas analyzer in order to discover the gas characteristics of industrial plastic under the pyrolysis and combustion. As results, first, the pyrolysis of polycarbonate was started at 400~450℃. The combustion started at about 608℃, and the weight decreased at the velocity was 0.03g/min. Second, in case of polyethyleneterephthalate, PET was finished at 620℃ after starting pyrolysis from 420℃, and the weight decreased at the velocity of 0.044g/min. The pyrolysis velocity with the temperature of polyethyleneterephthalate rising was becoming slow and the pyrolysis temperature was higher with less added polyethyleneterephthalate.

Key words : pyrolysis, combustion gas, decomposition

1. 서론

플라스틱은 대부분이 합성반응을 통하여 얻어지는 물질이며 전기, 전자 및 기계 그리고 건축 등 다양한 분야에 필수적인 재료로서 매우 중요하게 사용되어지고 있다[1]. 그러나 이러한 산업용으로 사용되어지고 폐기물로 버려지는 폐플라스틱의 발생량은 정확하게 집계 될 수 없으나 1998년부터 1999년까지

범용 폐플라스틱(LDPE, HDPE, PVC, PP, ABS, PS)의 양은 매년 증가하며 1999년에는 약 2,637,344톤이 발생하는 보고되고 있다. 또한 폐합성수지의 발생량은 2010년 기준으로 4,719,000톤이며 이중 2006년 기준으로 소각처리비율이 약 51.7%이고 2010년은 약 37%로 보고하고 있다[2]. 이러한 폐플라스틱의 소각으로 인하여 CO₂, CO, NO_x, SO_x, VOCs 등 많은 환경오염 물질을 배출하고 있기 때문에 그에 대한 대책연구 및 유해성에 대한 연구들이 활발하게 진행되고 있다. 이병규와 김행아[3]는 소규모 전기로를 이용하여 플라스틱을 소각할 때의 VOCs의 발

†Corresponding author:hhahn@ut.ac.kr

Copyright © 2016 by The Korean Institute of Gas

생량을 분석하여 지방족탄화수소가 64%를 차지하고 방향족탄화수소가 27%를 차지한다고 보고하였다. 특히 이중결합을 갖고 있는 플라스틱의 경우 대기의 오존량을 높일 수 있다고 보고하였다. 또한 김태석 등[4,5]은 폴리프로필렌의 연소특성 실험을 질소분위기하에서 500℃ 이상에서의 산소의 농도의 변화와 가열속도에 따른 변화를 고찰하였다고 발표하였다. 많은 연구자들에 의하여 플라스틱의 소각에 의한 유해성을 지적하고 있다[6,7,8]. 따라서 본 연구에서는 플라스틱 PET(polyethyl eneterephta late)와 PC(polycarbonate)의 온도변화에 따른 열분해특성과 연소특성을 관찰하였다.

II. 실험방법 및 장치

2.1 실험재료

본 연구는 폐플라스틱의 연소특성을 알아보기 위하여 Table 1에서와 같이 PET(polyethylene-terephtalate, no add)와 PC(poly carbonate)의 Pallet 형태의 시료(산업용 원재료)를 사용하였다. 이 때 이러한 시료를 사용한 이유는 폐 원료의 경우는 불순물 등의 함량이 일정하지 않기 때문에 객관적인 실험결과를 얻기 위하여 폐 원료가 아닌 가공 원료를 그대로 사용하였으며, PET의 경우는 Dye의 종류를 칼라별로 구분하여 실험하였다.

2.2 실험장치

2.2.1 열중량 분석 장치

플라스틱의 소각시 발생할 수 있는 환경오염 물질 및 연소특성을 분석하기 위하여 다음 Photo 1과

같은 유해가스 측정 장치[Phillip Trading Co., LTD]를 이용하였다. 측정장치는 크게 열중량분석장치와 연소가스분석장치로 구성되고 열중량분석장치는 고온전기로, 시료무게측정밸런스(전기제어식), 산소유량계, 유해가스챔버, 배기부, 가스혼합팬, 온도와 무게 모니터링시스템으로 구성되어 있으며, 가열속도는 1℃/min ~20℃/min로 1500℃까지 올릴 수 있다. 따라서 본 연구는 2단계의 승온 절차를 통하여 1차로 10분 동안 200℃, 2차 40분~1시간 동안 1,000℃까지 변화시켜가며 특성을 조사하였다. 이 때 유해가스측정 장치의 사양은 Table 1에 나타내었다.

2.2.2 연소가스분석 장치

폐플라스틱의 열분해 및 연소특성을 알아보기 위하여 Photo. 1과 같이 연소가스분석기(Eurotron, GreenLine MK2)를 열중량분석장치에 배출구에 연



Photo. 1. Apparatus for heat decomposition and combustion gas analysis.

Table 1. Physical properties of plastics

Item	unit	PET	PC
Density	g/cm ³	1.37	1.2
Melting Temp.	℃	245-255	-
GTT	℃	77-80	150
Moisture Absorption	%	0.1-0.2	0.15-0.18
Tensile Strength	kg/cm ²	540-650	560-670
Elongation at Break	%	250-400	100-130
Impact Strength	kg-cm/cm	3-4	60-90

Table 2. Specification of TGA

Item	Condition
Max power	5kW
Acc. voltage	220V
Temperature	Max. 1,500℃
Weighting scale	0.1g
Sample size	Max. 100g(apl. 6g)
Heating	1~20℃/min

Table 3. Analytical conditions for combustion gas analyzer

Item	Condition
Model	GreenLine MK2
Acc. Voltage	87~264V
Measurement items	O ₂ , SO ₂ , NO _x , CO, C _x H _y
Measurement range	O ₂ : 0~25%, CO: 0~20,000PPM, NO _x , SO ₂ : 0~2,000ppm, C _x H _y : 0~5%
Measurement error	O ₂ :±0.57%, CO:±0.62%, SO ₂ : ±0.25%, NO _x :±0.25%
Measurement interval	1sec

결하여 사용하였고 분석 데이터는 컴퓨터에 실시간 모니터링 하였다. 이 때 연소가스분석장치의 사양은 Table 2와 같았다.

2.3 실험방법

열중량분석기의 온도구간 1구간에서는 10분간 200℃까지 승온시킨 후 10분간 유지하고 2구간에서는 1시간동안 1,000℃까지 승온하여 10분간 유지할 수 있도록 조정하였고 시료무게는 5~6g을 유지하였다. 이 때 원료 투입은 실험 원료인 PET와 PC pellet형태를 Alumina plate에 담아 저울위에 올린 후 장착모터를 작동하고 연소로에 장착하여 프로그램에 따른 열분해 및 연소를 시작하였다. 특히 연소가스의 분석을 위해 연소로에서 연소시에 발생하는 가스의 종류, 농도 및 질량의 변화 그리고 온도변화 등을 컴퓨터에 연결 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1 플라스틱 원료의 열분해 특성

3.1.1 PC(polycarbonate)열분해 및 연소가스배출 특성

Fig. 1은 polycarbonate 6g을 알루미늄 용기를 이용하여 연소실에 장착하고 승온 속도 20℃/min에서 10분 동안 가열하고 10분 동안 유지 한 후 다시 1,000℃까지 40분 동안 가열하여 열분해 특성을 나타낸 그림으로서 열분해 시작 약 31분(608℃)에서 급격하게 분해하여 약 4분내에서 완전 분해하는 것으로 나타났다. 이 때 중량은 31분까지는 서서히 감소하다 분해온도에 도달해서는 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이때의 분해온도는 약 400~450℃에

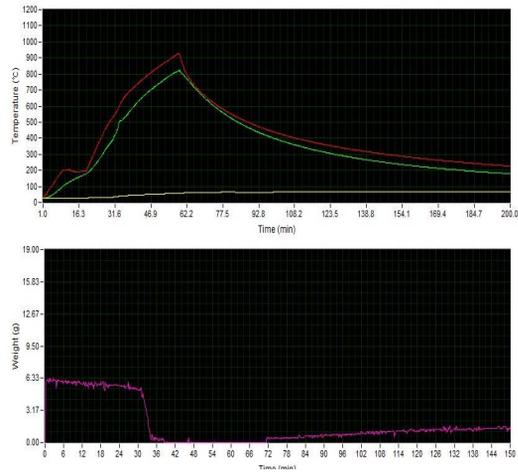


Fig. 1. Temperature and weight range on combustion time of polycarbonate, at 200℃(10min keep) and 1000℃.

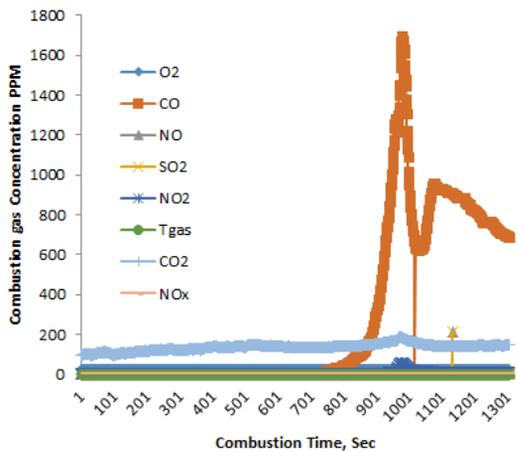


Fig. 2. Combustion gas concentration on combustion time of polycarbonate, at 0~1,000℃.

서 분해가 진행되는 것을 알 수 있었고 연소 전까지의 중량감소속도는 0.03g/min이었다.

또한 Fig. 2는 연소시간에 따른 연소가스 특성을 알아본 그림으로써 13분 후 온도가 약 200℃에 도달하면서 일산화탄소가 급격하게 발생하기 시작하여 18분 후 서서히 줄어드는 것을 알 수 있다. 이외의 CO나 NO 및 SO₂의 경우는 크게 변동이 없이 20ppm이내로 발생하는 것으로 나타났다.

3.1.2 PET(polyethyleneterephthalate, blue)의 열분해 및 연소가스배출 특성

Fig. 2는 폴리에틸테레프탈레이트(PET)의 펠릿(pellet) 형태의 원료를 열분해장치에서 온도를 100 0℃까지 올려 열분해특성을 나타낸 그림으로써 온도를 0~1,000℃까지 올리면서 열분해특성을 살펴본 결과 polycarbonate와 유사하게 420℃에서 분해가 시작하여 620℃에서 완료가 되는 것으로 나타났다. 이 때 중량변화를 분석하면 중량은 온도가 올라가면서 서서히 감소하여 연소 전까지 약 3g의 중량 변화가 생기는 것을 알 수 있었다. 따라서 이는 Dye에 의한 수분의 흡수량과 유기 휘발성 물질의 영향인 것으로 예측된다.

다음 그림은 polyethyleneterephthalate의 연소 특성을 살펴본 그림으로서 분해온도는 약 200℃가 되는

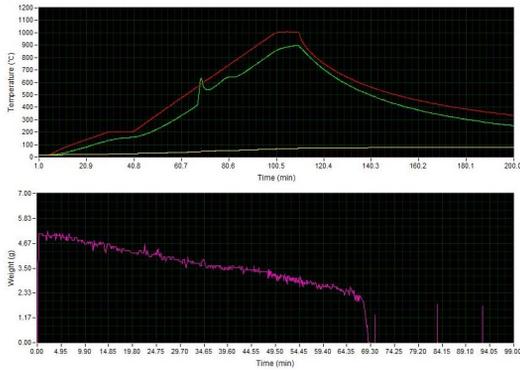


Fig. 3. Temperature and weight range on combustion time of PET(Blue), at 0°C ~ 1,000°C.

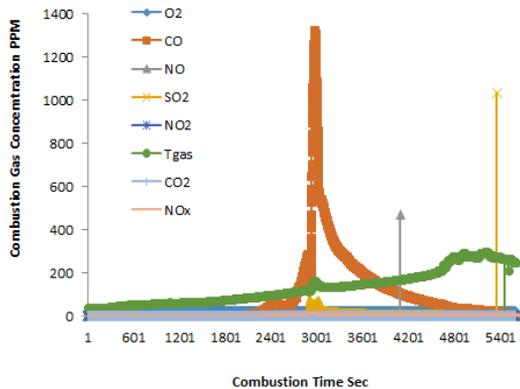


Fig. 4. Combustion gas concentration on combustion time of polyethyleneterephthalate (added blue dye), at 0~1,000°C

시점부터 급격하게 CO가스가 발생하여 약 90분이 지나면 거의 완전연소가 일어나는 것을 알 수 있다. 이 때 NOx는 최대 5ppm을 나타내었으며 NO의 농도는 최대 4ppm을 보였고 SO₂의 경우는 CO가스 발생이 가장 클 때 최대 10ppm까지 올라가는 것을 보였다.

3.1.3 PET(polyethyleneterephthalate, white)의 열분해 및 연소가스배출 특성

Fig. 5는 Dye를 첨가하지 않은 polyethylene-terephthalate원료를 열분해 시켜 중량변화 및 분해온도를 살펴본 그림으로써 온도상승에 따라 40분에 걸쳐 서서히 휘발성 성분 및 수분 증발이 발생하였다. 이 때 중량변화는 약 1.5g이 감소하였고 이러한 중량

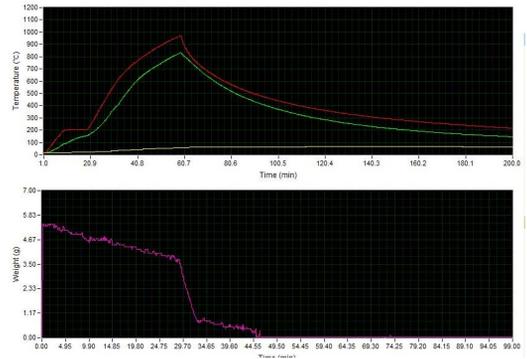


Fig. 5. Temperature and weight range on combustion time of polyterephthalate(white), at 0°C ~ 1000°C.

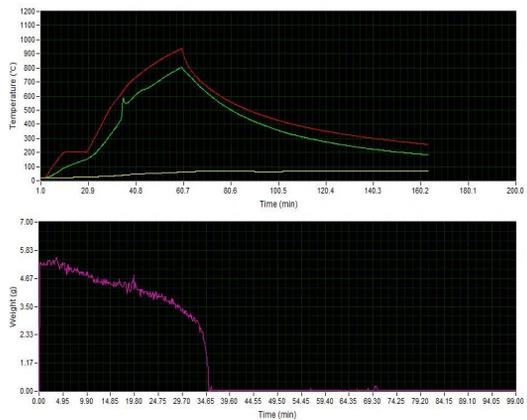


Fig. 6. Temperature and weight range on combustion time of PET(yellow), at 200°C (10min keep) and 1000°C.

감소는 휘발성 물질이나 수분의 증발의 원인에 의해 비롯된 것으로 예측된다. 이것은 앞에서 Dye를 첨가하였을 때와 초기 중량을 감안하면 약1g정도의 차이를 보여 dye의 영향이 큰 것을 알 수 있었다. 또한 분해온도도 많은 차이를 보여 약 300℃에서 분해가 시작되는 것을 알 수 있으며 분해는 약 15정도로 Dye를 첨가한 것보다 다소 긴 것으로 나타났다.

3.1.4 PET(polyethyleneterephthalate, yellow)의 열분해 및 연소가스배출 특성

Fig. 6은 polyethyleneterephthalate의 yellow dye를 마스터배치 공정을 통하여 제조된 원료에 대하여

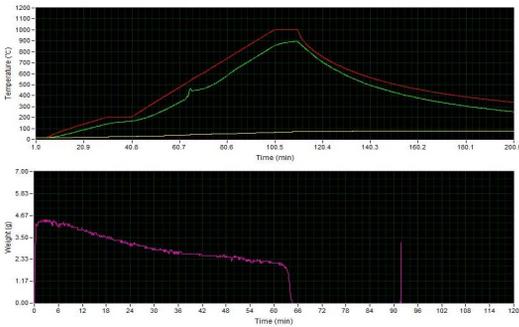


Fig. 7. Temperature and weight range on combustion time of PVC(gray), at 200℃(10min keep) and 1000℃.

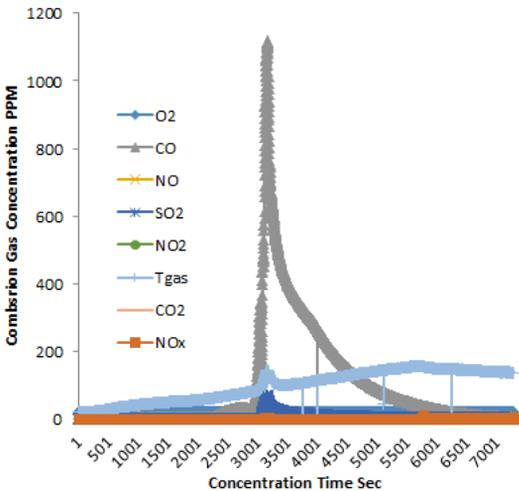


Fig. 8. Combustion gas concentration on combustion time of PVC(gray), at 0~1,000℃.

열분해 특성 및 연소시 가스 배출 특성에 대하여 알아본 그림으로써 본격적인 분해가 시작되기 전까지는 온도가 서서히 올라감에 따라 0.058g/min의 속도로 중량감소가 일어나 27분간 약 1.75g이 감소하는 것을 알 수 있었으며 약 420℃에서 본격적인 분해가 시작되어 10분 만에 완전 분해가 진행되었다. blue dye와 비교했을 때 200~800℃에서의 온도상승 속도를 40분으로 짧게 설정하여 진행시켰을 때, 본격적인 분해 시작 온도는 약 420℃로 비슷하였으나 분해 최고온도는 597℃로 blue dye와는 약 40℃ 정도의 차이를 보였다.

3.1.5 PE(polyethylene)의 열분해 및 연소가스배출 특성

Polyethylene의 경우 산업용기 또는 일상생활 용기 등으로 다양하게 사용하고 있다. 특히 산업적으로는 파이프 재료로서 없어서는 안 될 정도로 유용하게 사용되고 있다. 따라서 열분해 및 연소특성을 알아보기 위하여 0~1,000℃로 변경해가며 중량의 변화와 분해온도의 변화를 관찰하였다. 그 결과 Fig. 7과 같이 연소는 가열시작 약 63분에 시작되었으며 연소 전까지의 중량감소 속도는 0.03g/min으로 나타났다. 또한 연소가 시작되는 온도는 약 380℃에서 시작되어 PET보다 낮은 온도 470℃에서 완성되는 것을 알 수 있었다.

PE파이프 재료의 연소시 가스배출 특성을 알아본 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 CO가스를 비롯하여 NO, SO₂, NO_x, CO₂의 농도의 변화를 살펴본 결과 NO와 NO_x 및 CO₂의 경우는 거의 발생하지 않아 2ppm이내인 것으로 나타났다. SO₂의 경우는 가열시작 약 60분 후 68ppm까지 올라가는 것을 알 수 있었으며 CO가스의 경우는 연소시작 약 10분전에 급격히 발생하여 연소시작과 동시에 급격히 감소하는 것을 보였다.

IV. 결론

산업용플라스틱의 열분해 및 연소시 연소가스 배출 특성을 알아보기 위하여 유해가스 측정 장치를 이용하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 첫째 polycarbonate의 경우 열분해는 400~450℃에서 분해가 진행되어 약 608℃에서 연소가 진행되는 것으로 나타났다. 이 때 연소 전까지의 중량감소 속도는 0.03g/min이었다. 둘째 polyethylene terephthalate의 경우는 polycarbonate와 유사하게 420℃에서 분해가 시작하여 620℃에서 완료가 되는 것으로 나타났다. 연소전 중량감소 속도는 0.044g/min인 것

을 보였다. 셋째 또한 polyethyleneterephthalate의 경우 dye의 첨가한 경우 분해온도의 증가 및 증량감소 속도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 넷째 polyethylene파이프 재료의 경우는 약 380℃에서 시작되어 PET보다 낮은 온도 470℃에서 완성되는 것을 알 수 있었다. 다섯째 연소가스에 대한 배출 특성은 polycarbonate를 비롯하여 PET 그리고 PE에 있어 NO, SO₂, NO_x, CO₂의 농도의 변화는 크게 나타나지 않았으며 CO가스의 경우 연소 약10분 전에 급격하게 발생하는 것을 알 수 있었다.

REFERENCES

- [1] Korea Occupational Safety & Health Agency, Statistics on Occupational Accidents, (2006)
- [2] Shin, D. H., Yoon, W. L., and Choi, I. S., "Chemical Recycling of Plastic Waste and Pyrolysis Technologies for Oil Production", *Polymer Science and Technology*, 13(3), 322-331, (2002)
- [3] Lee B. K., Kim, H.A., "Analysis of VOCs Produced from Incineration of Plastic Wastes Using a Small- Electric Furnace", *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 20(6), 759-771, (2004)
- [4] Kim, T. S., Oh, S. H., Lee, H. P., Yoo, K. O., "A Study on the combustability of the polypropylene", *Proceeding of Korean Journal of Chemical Engineering*, 4(2), 3637, (1998)
- [5] Kim, Y. W., et al. "Economic Analysis and CO₂ Emissions Analysis by Circulating the Industrial Waste Resource between Companies." *Clean Technology* 18.1 , 111-119, (2012)
- [6] Goto, M., "Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids", *J. of Supercritical Fluids* 47, 500-507, (2009)
- [7] Okuwaki, A., "Feedstock recycling of plastics in Japan", *Polymer Degradation and Stability* 85 981-988, (2004)
- [8] Takeshita, Y., Kato, K., Takahashi, K., Sato, Y., Nishi, S., "Basic study on treatment of waste polyvinyl chloride plastics by hydrothermal decomposition in subcritical and supercritical regions", *J. of Supercritical Fluids* 31, 185-193, (2004)

2015년 한국교통대학교 지원을 받아 수행하였음.