

폐플라스틱 필름의 열분해특성에 대한 연구

김영민¹ · 이보람¹ · 한태욱 · 김승도[†] · 류태우* · 방병열* · 김종수* · 박영권**

한림대학교 환경생명공학과, *한국생산기술연구원, **서울시립대학교 환경공학과
(2016년 10월 8일 접수, 2016년 10월 26일 심사, 2016년 11월 10일 채택)

Research on Pyrolysis Properties of Waste Plastic Films

Young-Min Kim¹, Boram Lee¹, Tae Uk Han, Seungdo Kim[†], Tae-U Yu*,
Byoung Yeol Bang*, Joung-Su Kim*, and Young-Kwon Park**

Department of Environmental Sciences and Biotechnology, Hallym University, ChunCheon 24252, Korea

*Korea Institute of Industrial Technology, Cheonan 31056, Korea

**School of Environmental Engineering, University of Seoul, Seoul 02504, Korea

(Received October 8, 2016; Revised October 26, 2016; Accepted November 10, 2016)

초 록

열중량 분석기와 파이롤라이저-가스크로마토그래피/질량분석기를 이용하여 폐플라스틱 필름의 열분해 특성연구를 수행하였다. 열중량 분석 결과, 최근 사용량이 증가된 녹말 첨가 바이오 플라스틱의 영향으로 폐플라스틱 필름의 열분해는 200 °C에서 370 °C 사이의 녹말 분해구간과 370 °C에서 510 °C 사이의 PS, PP, PE와 같은 플라스틱계열의 고분자 분해구간을 가지는 것을 확인할 수 있었다. Revised Ozawa method를 이용한 동역학 분석 결과 폐플라스틱 필름의 열분해 반응 활성화 에너지는 녹말과 플라스틱계열 고분자의 다른 분해 반응에 의해 급격하게 변화되었다. 파이롤라이저-가스크로마토그래피/질량분석 결과 폐플라스틱 필름에 포함된 각 고분자의 열분해 부산물인 levoglucosan (녹말), terephthalic acid (PET), styrene monomer/dimer/trimer (PS), methylated alkenes (PP), alkdadiene/alkene/alkane으로 구성된 triplet 피크 (PE)가 나타남을 확인할 수 있었다. 또한 고분자 첨가제로 사용되는 프탈레이트 성분도 검출되었다.

Abstract

Pyrolysis characteristics of waste plastic films were investigated by using a thermogravimetric analysis and pyrolyzer-gas chromatography/mass spectrometry. Thermogravimetric analysis results revealed that the pyrolysis of waste plastic films can be divided into two distinct reactions; (1) the decomposition reaction of starch at between 200 and 370 °C and (2) that of other plastic polymers such as PS, PP, PE at between 370 and 510 °C. The kinetic analysis results obtained by using the revised Ozawa method indicated that the apparent activation energy of the pyrolysis reaction of waste plastic films was also changed dramatically according to the different decomposition reactions of two major waste plastic film components. Py-GC/MS results also revealed that the typical pyrolyzates of each polymer in waste plastic films were levoglucosan (starch), terephthalic acid (PET), styrene monomer, dimer, and trimer (PS), methylated alkenes (PP), and triplet peaks (PE) composed of alkdadiene/alkene/alkane. The phthalate, used as a polymer additive, was also detected on the pyrogram of waste plastic films mixture.

Keywords: waste plastic films, bioplastics, starch, kinetic analysis, Py-GC/MS

1. 서 론

산업의 발달에 의한 플라스틱 필름의 사용 증가로 인해 폐플라스틱 필름의 발생량도 점차 증가하여 연간 약 30만 톤 이상으로 집계되고 있다[1]. 폐플라스틱 필름은 소각처리 시 다량의 환경오염물질이 배출되고 매립 시에는 수분과 공기의 이동을 차단시키고 미생물의 번식을

저해하여 토양의 황폐화를 야기하기 때문에 정부와 지방자치단체는 각종 지원책을 앞세워 폐플라스틱 필름 수거를 독려하고 있으나 실제 수거량은 발생량의 절반을 조금 웃도는 수준이다[2]. 수거된 폐플라스틱 필름은 주로 습식공정에 의해 이물질 제거하고 적절한 처리를 거쳐 재생품으로 활용될 수 있으나 수차례에 걸친 세정공정에서 발생하는 폐수와 폐플라스틱 필름 재생품의 낮은 가격경쟁력이 문제점으로 지적되고 있는 실정이다[3-5]. 이에 폐플라스틱 필름을 이용하여 에너지 및 화학원료를 생산하기 위한 다양한 방법들이 소개되었다. 대표적인 방법으로는 폐플라스틱 필름으로 refused derived fuel (RDF)를 만들어 이를 연료로 이용하는 방법, 열 회수를 위한 직접 소각 방법, 화학원료 및 가스를 생산하기 위한 열분해 또는 가스화 등의 열전환 방법이 있다. 그러나 RDF의 생산과 직접 소각의 경우 2차 오염물

[†] Corresponding Author: Hallym University, Department of Environmental Sciences and Biotechnology, ChunCheon 24252, Korea

Tel: +82-33-248-2153 e-mail: sdkim@hallym.ac.kr

¹Co-first Authors: Y.-M. Kim and B. Lee

발생 등이 문제점으로 지적되고 있기 때문에 최근 열분해를 통한 오일 및 화학원료 생산에 대한 관심이 증가되고 있다.

열분해는 무산소 조건에서 고온(약 400~600 °C)의 열을 가해 고분자를 분해하는 공정으로 폐플라스틱 필름의 원료로 많이 사용되는 PE와 PP의 경우 C₅₀에 이르는 고비점 왁스 성분들을 많이 생산되는 것으로 보고되었다[6]. 이러한 다량의 왁스 성분은 열분해 공정의 안정성을 저해시키는 요인으로 작용할 수 있어 적절한 촉매를 사용하여 생성물의 고급화를 위한 연구 결과들이 보고되었으나 고가의 촉매를 사용해야 하는 비용적 부담으로 인해 실제 상용 공정에서의 활용은 미미한 수준이다.

반면 최근 가속화되고 있는 지구 온난화 문제와 누적되는 환경오염으로 인해 바이오 소재를 이용한 다양한 바이오 플라스틱 제품이 생산되고 있으며 유통상품의 라이프사이클 단기화와 지속 가능한 발전에 대한 사회 전반의 계속적인 요구에 의해 바이오 플라스틱 산업은 계속 성장할 것으로 판단된다.

바이오 플라스틱은 기존의 화학연료를 이용한 합성플라스틱 소재보다 미생물에 의한 분해 속도가 훨씬 빠르기 때문에 플라스틱 필름의 원료 물질로서의 그 사용 빈도가 꾸준히 증가하고 있다. 또한 친환경 제품에 대한 소비자의 관심 증가와 화학연료의 부족은 바이오 플라스틱 계열의 플라스틱 필름 생산 비율을 더욱더 증가시킬 것으로 예상된다. 이러한 바이오 플라스틱 제품의 효과적인 확대보급을 위해 국내·외 많은 국가에서 기존의 플라스틱 제품과 바이오 플라스틱 제품을 보다 쉽게 구분할 수 있도록 인증 마크 및 표준 제도가 시행되고 있다[7]. 특히, 2010년 이후 등장한 바이오 PET나 바이오 PE를 중심으로 국내 바이오 플라스틱 시장도 크게 확대되고 있다. 이처럼 플라스틱 필름 소재로 사용되는 바이오 플라스틱의 사용량이 크게 증가함에 따라 폐플라스틱 필름 중 바이오 플라스틱의 비율도 증가되었을 것으로 예상된다. 이로 인해 폐플라스틱 필름 열분해의 동역학 및 생성화합물의 특성도 기존의 합성플라스틱 계열의 플라스틱 필름류를 사용했을 때와는 상당히 많은 차이가 있을 것을 판단되나 이를 확인하기 위한 국내 연구는 아주 미미한 실정이다.

이에 본 연구에서는 폐플라스틱 필름 수거업체를 통해 최근 회수된 폐플라스틱 필름의 물리화학적 특성 분석, 열분해 동역학 및 반응 생성물 분석을 통해 현재 배출되는 폐플라스틱 필름류의 열분해 특성을 확인함으로써 열분해 공정의 도입 가능성을 추가 확인하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서는 생활쓰레기 중 수거된 폐플라스틱 필름(Waste Plastic Films)을 Impact pin mill 방식의 분쇄기를 이용하여 분쇄한 후 체거름을 통해 직경이 5 mm 이하인 시료만을 분리·선별하여 대상 시료로 사용하였다. 또한 시료에 잔류하는 수분을 제거하기 위해 약 80 °C에서 10 h 이상 건조한 후 실험에 앞서 데시케이터에서 보관하였다. 혼합 폐기물 시료에 다량 함유되어 있을 것으로 예상되는 HDPE(High Density Polyethylene), PP(Polypropylene), PS(Polystyrene)를 대조 시료로 선정하였으며, 실험의 일관성을 확보하기 위해 대조시료도 0.5 mm 이하 입자 크기를 갖는 시료만을 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 물리·화학적 특성 분석

시료의 물리·화학적 특성을 파악하기 위해 공업분석(Proximate analysis), 원소분석(Ultimate analysis) 및 건조고위발열량(Higher Heating

Value, HHV) 측정을 수행하였다. 공업분석은 미국재료시험학회(American Society for Testing and Materials, ASTM)의 E872-82[8], D1102-84[9] 방법을 이용하였으며, 원소분석은 원소분석기(Elemental analyzer, FLASH EA1112; Thermo Electron Co.)를 활용하여 탄소(C), 수소(H), 산소(O), 질소(N), 황(S) 함량을 결정하였고 건조고위발열량은 단열열량계(Bomb Calorimeter, AC-350; LECO Co.)를 이용하여 측정하였다.

2.2.2. 열중량 분석

대상 시료의 열적 거동을 확인하기 위해 열중량 분석기(Thermogravimetric analyzer; Pyris Diamond, Perkin Elmer Co.)를 이용하였다. 질소분위기(120 mL/min)에서 약 10 mg의 시료를 상온부터 800 °C까지 10, 20, 40 °C/min의 승온율로 가열하였으며, 승온 과정에서 변화하는 시료의 무게를 실시간으로 측정하였다.

2.2.3. 동역학 분석

대상 시료의 비등온 열분해 동역학 분석을 위해 revised Ozawa method [10]를 적용하였으며 일반적인 열분해 동역학 식은 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{dX}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)(1-X)^n \quad (1)$$

여기서 T는 절대온도(K), R은 기체상수(8.314 J/mol · K), A는 전지수인자(min⁻¹), n은 반응차수이며, X는 전화율로 식 (2)를 통해 도출할 수 있다. m₀는 초기 시료의 무게이며, m_T는 온도 T에서의 무게이고 m_∞는 반응 후 남은 시료의 무게이다.

$$X = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_\infty} \quad (2)$$

수학적으로 미분열중량(Derivative Thermogravimetric, DTG) 곡선의 극점에서 미분값은 0이며(d²X/dT_m², 여기서 T_m은 극점온도), 이를 정리하여 식 (3)과 같이 극점 특성과 동역학 변수들 간의 상관관계를 결정할 수 있다.

$$\frac{E_a}{nRT_m^2(1-X_m)^{n-1}} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right) \quad (3)$$

여기서 X_m은 T_m에서의 전화율이며, 식 (3)을 풀기 위해 ∅_m(Conversion factor : 극점에서의 전환계수)를 도입하였다. 여기서 u_m는 E_a/RT_m이며 P(u_m)은 $-\int_{\infty}^{u_m} \frac{\exp(-u)}{u^2} du$ 이다.

$$\varnothing_m = \frac{P(u_m)}{\exp(-u_m)/u_m^2} \quad (4)$$

식 (4)를 식 (3)에 대입하여 승온율과 극점온도의 관계를 1차반응과 n차반응으로 나누어 정리할 수 있다.

$$n = 1, \beta = \left(\frac{AR}{E_a}\right) T_m^2 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right) = \left(\frac{AE_a}{R}\right) \frac{P(u_m)}{\varnothing_m} \quad (5)$$

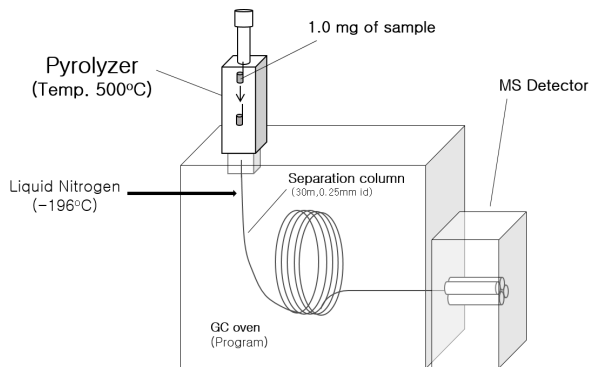


Figure 1. Schematic diagram of pyrolyzer-GC/MS.

$$n \neq 1, \beta = \left(\frac{nAR}{E_a} \right) (1 - X_m)^{n-1} T_m^2 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right) = \left(\frac{AE_a}{R} \right) \left(\frac{n}{\varnothing_m} - n - 1 \right) P(u_m) \quad (6)$$

식 (5)와 (6)에 자연로그를 취하고 Doyle의 근사치($\ln(P_u) \cong -5.3305 - 1.0516 \left(\frac{E_a}{RT} \right)$)를 적용하면 식 (7)과 (8)과 같은 최종 식을 얻을 수 있다. 여기서 \varnothing_a 는 극점에서의 평균 전환계수로 열분해 반응 조건에서의 평균값인 0.9440을 적용하였으며[10], 3개 이상의 승온율 (β)의 열중량 분석으로부터 동일한 전환율에 대해 $\ln\beta$ 와 $1/T$ 의 기울기로부터 활성화 에너지(E_a)를 도출하였다.

$$n = 1, \ln\beta = \ln\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \ln\varnothing_a - 5.3305 - 1.0516 \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (7)$$

$$n \neq 1, \ln\beta = \ln\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \ln\left(\frac{n}{\varnothing_a} - n + 1\right) - 5.3305 - 1.0516 \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (8)$$

2.2.4. Py-GC/MS 분석

열분해 반응의 생성물 특성을 확인하기 위해 gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)에 수직형태의 pyrolyzer (EGA/Py-3030D, Frontier Laboratories Ltd., Japan)가 장착된 Pyrolyzer-GC/MS (Py-GC/MS)를 사용하여 등온열분해를 수행하였으며, 장치 개략도는 Figure 1에서 보는 것과 같다. 약 1.0 mg의 시료를 비활성 재질의 시료 컵에 넣은 후 500 °C로 미리 예열된 pyrolyzer furnace에 시료컵을 자유낙하 시킴으로써 순간열분해 반응이 일어나게 하였으며, 반응에 의해서 생성된 화합물들은 GC inlet을 거쳐 column으로 이동하게 되는데 이때 GC inlet의 split ratio는 100 : 1의 비율이 되도록 하였다. Column으로 이동한 화합물의 분리능을 향상시키고 비점이 낮은 화합물까지 검출 확인할 수 있도록 MicroJet Cryo-Trap (MJT-1030E, Frontier Laboratories Ltd., Japan)을 사용하여 -196 °C의 액화 질소를 column 앞단부에 약 3 min 동안 공급하였다. 3 min의 cryo-focusing 후 액화질소 공급을 차단함으로써 열분해 생성물들은 UA-5 column (30 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm film thickness, Frontier Laboratories Ltd., Japan)을 통해 분리된 후 MS를 통해 검출되게 된다. 분석 후 얻어진 크로마토그램상의 각 피크에 대한 정성 분석은 NIST 8th library (National Institute of Standards and Technology, USA)를 이용하였다. 본 실험에서 적용된 GC/MS 세부 운영 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Detailed Operation Conditions of GC/MS

GC	
Instrument	7890A, Agilent Technologies
Inlet	320 °C, Split ratio 100 : 1
Carrier gas	Helium, 1 mL/min
Column	UA-5 (30 m × 0.25 mm I.d. × 0.25 μm film thickness)
Oven	40 °C (5 min.) → 20 °C/min → 320 °C (20 min)
MS	
Instrument	5975C inert, Agilent Technologies
MS transfer line	300 °C
Ion source/quadruple	230 °C/150 °C
Ionization	70 eV
MS scan range	29~600 amu
Scan speed	5.2 scans/sec

3. 결과 및 고찰

3.1. 물리·화학적 특성 분석

본 연구에서 사용된 시료의 공업분석, 원소분석 및 발열량 측정 결과는 Table 2에 도시하였다. 공업분석 결과를 보면, 플라스틱(PP, HDPE, PS)류는 휘발분의 함량이 99.8% 이상으로 나타났으나 페플라스트릭 필름은 휘발분, 고정탄소, 회분의 함량이 80.8, 11.6, 6.3%로 플라스틱에 비해 상대적으로 낮은 휘발분과 높은 고정탄소와 회분 함량을 보였다. 페플라스트릭 필름이 대조군으로 사용된 플라스틱류 보다 상대적으로 많은 양의 고정탄소와 산소를 가지는 것은 PP, HDPE, PS와 같은 열가소성 수지로 제조된 플라스틱 필름류 외에도 PET나 바이오 플라스틱과 같이 산소를 포함하는 polymer를 원료로 사용하여 제조된 플라스틱 필름류가 상당량 포함되어 있음을 의미한다[11]. 발열량 측정 결과를 보면, 플라스틱류보다 페플라스트릭 필름류의 발열량이 상대적으로 낮으나 7465 kcal/kg의 높은 발열량을 가지는 것으로 보아, 페플라스트릭 필름류 역시 연료로서의 사용 가치가 높음을 알 수 있다.

3.2. 열중량 및 동역학 분석

Figure 2는 승온율 20 °C/min에서 분석한 시료들의 열중량(Thermogravimetric, TG) 곡선과 DTG 곡선을 나타낸 것이다. 플라스틱류의 열분해 온도 구간은 HDPE (460~520 °C)가 가장 높았으며, PP (390~500 °C), PS (370~470 °C) 순으로 나타났다. 이는 각각의 polymer의 분자 구조에 의한 열적 안정도 차이에 의한 것으로, 반복 단위의 벤젠 고리와 3차 탄소를 가지는 PS는 벤젠고리를 갖지 않는 PP나 HDPE보다 열 안정도가 낮기 때문에 더 낮은 온도에서 분해된다. PP는 반복단위의 메틸기를 가진 3차 탄소의 비율이 높아 열안정도가 HDPE보다 낮기 때문에 더 낮은 온도에서 분해된다[12].

페플라스트릭 필름의 열중량곡선을 보면 저온 구간(200~370 °C)에서 약 25% 정도의 중량감소가 나타나고 고온 구간(370~510 °C)에서 약 60%의 추가적인 중량 감소가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 페플라스트릭 필름의 열중량곡선에서 저온과 고온 구간에 분해되는 물질은 각각 생분해성 플라스틱의 원료로 많이 사용되는 starch와 플라스틱류인 것으로 판단된다. Vega et al.[13]은 starch와 starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol)의 혼합시료의 열중량 분석을 수행하였으며, 그 결과 본

Table 2. Physico-chemical Properties of Single Samples

Sample	Waste plastic films	PP	HDPE	PS
Proximate Analysis (wt%)	Moisture	0.1	-	-
	Volatiles	80.8	99.9	99.8
	Fixed carbon	11.6	0.1	0.1
	Ash	6.3	-	-
	Sum	100	100	100
Ultimate Analysis (wt%) ^a	C	64.3	84.7	84.9
	H	9.8	15.1	14.8
	O ^b	25.4	0.2	0.3
	N	0.5	-	-
	S	-	-	-
	Sum	100	100	100
Higher Heating Value (kcal/kg) ^a	7465	10947	11007	10568

^aOn a dry basis, ^bBy difference

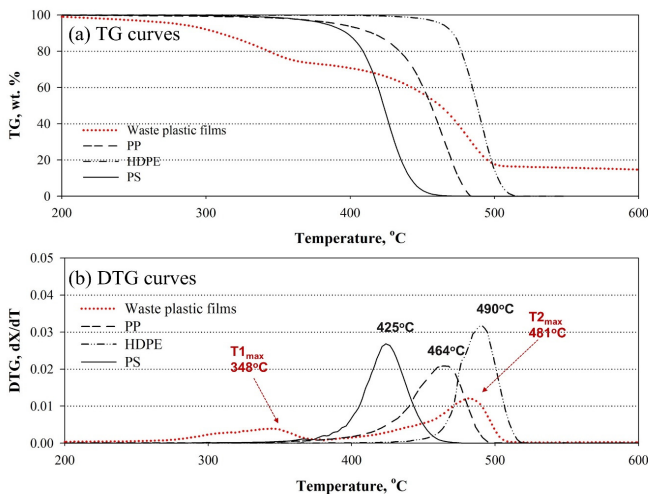


Figure 2. (a) TG (b) DTG curves of samples.

실험에 사용된 폐플라스틱 필름의 1단계 중량감소구간(200~380 °C)과 매우 유사한 온도범위(200~370 °C)에서 starch가 분해됨을 확인하였다. 폐플라스틱 필름의 두 번째 열중량 감소 구간은 PP, HDPE, PS가 분해되는 전 온도구간에 걸쳐 중량 감소가 나타남을 확인할 수 있다. 이는 폐플라스틱 필름류에 다양한 종류의 플라스틱이 존재한다는 것을 의미하는 것이고 대표적으로 플라스틱 필름의 원료물질로 사용되는 PP, HDPE, PS의 열분해 반응 온도가 중첩되어 나타났기 때문으로 풀이된다.

그러나 폐플라스틱 필름의 중량감소구간에서 두 번째 미분중량곡선의 최고분해온도(481 °C)가 HDPE의 최고분해온도(490 °C)보다 더 낮은 것을 확인할 수 있다. 이는 HDPE보다 낮은 온도구간에서 분해되어 형성되는 라디칼 형태의 PS나 PP의 열분해 반응 중간체들이 HDPE분해 반응에 관여하여 HDPE의 분해 온도를 낮추는 역할을 하거나 폐플라스틱 필름에 포함된 상당량의 ash성분(Table 2)으로 인한 촉매효과[14]로 설명할 수 있다. 반면, Kim et al.[15]은 cellulose/PP, cellulose/LLDPE의 혼합열분해결과 cellulose의 최고분해온도에는 큰 차이가 없으나 PP나 LLDPE의 분해 온도가 cellulose 분해 후 형성되

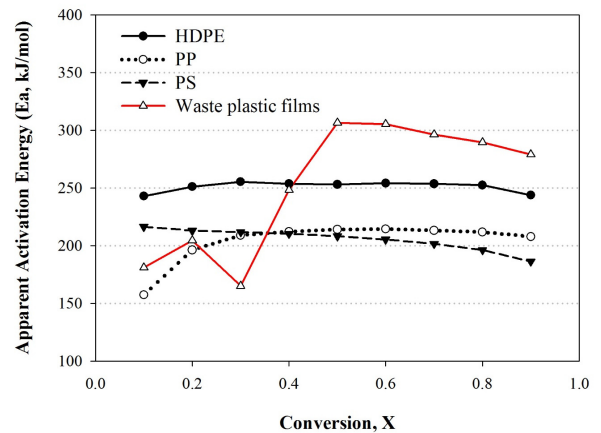


Figure 3. Calculated apparent activation energies with respect to different conversions of samples.

는 char가 PP와 LLDPE 분해 반응 중간체의 분해반응을 저해하는 요인이 된다고 보고하였다.

본 연구에 사용된 시료의 구성성분으로 여겨지는 starch 또한 비등온 열분해 시 상당량의 char가 형성[16]되어 플라스틱 혼합물의 분해 반응에 일정 부분 영향을 주리라 여겨지나 폐기물에 혼재된 다른 플라스틱류 분해에 따른 HDPE 분해 가속화와 시료 내 ash에 의한 촉매효과가 더욱 크기 때문에 HDPE의 분해 온도가 낮아진 것으로 판단된다.

폐플라스틱 필름의 열중량 분석 후 잔류하는 고체잔류물의 양은 약 25%로 나타났는데 폐플라스틱 필름의 ash함량이 약 6.3%이고 PS, HDPE, PP는 고체 잔류물이 거의 남지 않기 때문에 약 18% 이상의 char가 형성되는 것으로 판단할 수 있고 이는 starch의 분해 후 잔류물로 해석될 수 있다. Liu et al.[16] 또한 starch의 열중량 분석 결과 일정량의 char가 형성됨을 확인하였다.

Figure 3는 동역학 분석결과 얻어진 각 시료의 전화율별 겉보기 활성화 에너지를 나타낸 것이다. PS, PP, HDPE의 평균 겉보기 활성화 에너지는 HDPE, PP, PS 순으로 높은 값을 가졌다. 이는 높은 온도에서 분해되는 플라스틱이 더 높은 활성화 에너지 값을 갖는 것을 의미한다. 전화율별 활성화 에너지의 변화를 보면, PP와 HDPE의 경우 전

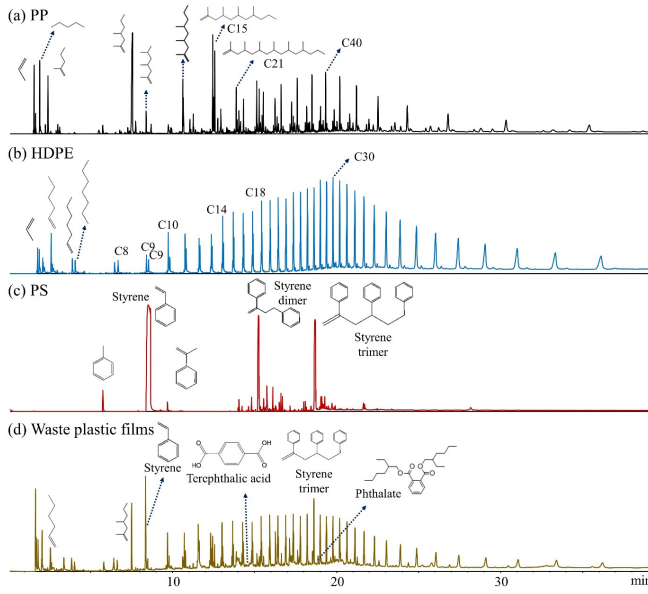


Figure 4. Chromatograms of PP, HDPE, PS and waste plastic films.

화율 0.2 이상에서 일정한 값을 가지나 PS의 경우 전화율이 증가함에 따라 활성화 에너지 값은 감소하는 경향을 보였다. PP, HDPE, PS의 경우 β -scission에 의한 free radical mechanism을 주된 열분해 반응 경로로 보고되어 있고[17] 반응이 진행됨에 따라 반응 기작이 크게 달라지지 않음으로 전화율별 활성화 에너지 값이 거의 일정한 것으로 판단된다. 반면, 폐플라스틱 필름은 전화율 0.3까지는 낮은 활성화 에너지 값을 보이다가 0.5까지 상승 후 반응 종반부로 가면서 다소 감소하는 양상을 보였다. 반응 초반($X < 0.3$)의 활성화 에너지 변화양상 및 수치는 기존 starch의 비등온 열분해 동역학 결과와 일치한다. Liu et al. [16]이 얻은 starch의 열분해 동역학 분석에서도 활성화 에너지가 전화율에 따라 급격하게 변화하였다. 이후 PS, PP, HDPE가 연속적으로 분해되면서 각 플라스틱의 분해 양상이 폐플라스틱 필름의 분해에서도 나타남을 확인할 수 있다.

3.3. Py-GC/MS 분석

Figure 4는 PP, HDPE, PS, 폐플라스틱 필름의 파이로그래를 각각 나타낸 것이다. PP의 경우 dimethylheptene (C9)을 주요 피크로 하여 C9에서 C50에 이르는 메틸알칸류가 생성됨을 확인할 수 있다. HDPE는 각 탄소수별로 triplet 피크(alkadiene, alkene, alkane)가 나타났으며 저비점 가스성분(propene)에서 C50 이상의 화합물까지 상당히 넓은 탄소수 분포를 나타냈다[18].

PP와 HDPE는 random-scission에 의한 free radical mechanism에 의한 열분해 반응이 나타나서 다양한 탄소수를 가지는 성분들이 규칙적으로 생성되는 특성을 가진다[19]. PS의 파이로그래에서는 styrene monomer, dimer, trimer가 주요 피크로 나타나는데 이는 PS 열분해시 styrene monomer, dimer, trimer가 연속적으로 분해되는 unzipping reaction 반응기작으로 설명할 수 있다[20].

폐플라스틱 필름(Figure 4d)의 파이로그래를 보면, PS, PP, PE의 전형적인 열분해 산물에 대한 피크들이 나타남을 확인할 수 있다. 그 외에도 플라스틱의 가스제로 많이 사용되는 phthalate와 PET의 열분해 산물인 terephthalic acid도 나타나는 것으로 보아 폐플라스틱 필름 소재 중 일부는 PET로 이루어져 있고 가스제로 상당부분 첨가된 것을

확인할 수 있다. 또한 폐플라스틱 필름의 파이로그래에서는 levoglucosan 피크가 나타났다. Levoglucosan 피크 형성의 요인으로는 폐플라스틱 필름 수집과정에서 혼입될 수 있는 바이오매스 계열의 식물쓰레기의 열분해와 녹말을 합성원료로 사용한 생분해성 플라스틱의 열분해에 의한 것으로도 설명할 수 있다. 그러나 바이오매스 계열의 식물쓰레기는 levoglucosan을 주로 생성시키는 cellulose 외에도 hemicellulose나 lignin을 함유하기 때문에 열분해 크로마토그램에는 lignin 분해 산물인 guaiacol과 같은 페놀류 및 hemicellulose의 분해 산물인 acetic acid 등이 검출되어야 하나 본 실험에서는 hemicellulose나 lignin의 분해 산물은 검출되지 않았다. 그러므로 폐플라스틱 필름의 파이로그래에서 나타난 levoglucosan은 생분해성 플라스틱의 원료물질로 사용된 starch의 분해에 기인한 것으로 해석할 수 있다. Yang et al.[21]은 starch는 열분해 과정에서 glycosidic bond의 분해에 의해 라디칼을 형성하게 되고 이후 transglycosylation의 의해 levoglucosan과 char를 형성하게 된다고 보고하였다. 위의 결과를 통해 폐플라스틱 필름의 구성 성분은 phthalate 가스제, PET, PE, PP, PS, starch를 주원료로 사용한 생분해성 플라스틱이 혼재되어 있다고 요약할 수 있다.

생분해성 플라스틱의 사용량 증가로 인한 열분해 오일 중 levoglucosan의 함량이 증가하는 특성을 보이고 이는 기존에 PE, PP, PS를 주원료로 한 플라스틱 필름류의 열분해 오일보다 낮은 점성을 가진 오일이 생성될 수 있음을 시사한다. 이러한 특성은 기존의 열분해 공정에서 다량의 왁스가 형성되어 열분해 반응기 오일 회수부가 막히는 현상을 효과적으로 개선할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 본 연구에서 얻어진 결과는 폐플라스틱 필름뿐만 아니라 최근 사용량이 급증하고 있는 WPC (wood plastic composite)와 같은 바이오플라스틱의 열분해 기초자료로서의 활용이 가능하리라 판단된다.

4. 결 론

현재 수거되고 있는 폐플라스틱 필름은 바이오 플라스틱 계열 플라스틱 필름류의 보급이 확대됨에 따라 물리·화학적 특성이 많이 변화되었다. 수거된 폐플라스틱 필름은 기존에 플라스틱 필름 소재로 많이 사용되던 PS, PE, PP에 비해 높은 고정탄소 및 회분 함량을 보였다. 또한 원소분석 결과 폐플라스틱 필름은 starch를 원료물질로 사용하는 바이오 플라스틱의 함량이 높아 비교적 높은 산소 함량을 나타내었다. 열중량 분석 결과, 폐플라스틱 필름의 분해는 저온구간(200~370 °C)과 고온구간(370~510 °C)에 걸친 2단계의 열분해 반응이 일어나는 것으로 확인되었으며, 미분 열중량곡선과 동역학 분석을 통한 활성화 에너지의 변화 양상 분석을 통해 폐플라스틱 필름은 저온구간에서 starch가 분해되고 고온구간에서 PS, PE, PP와 같은 플라스틱류가 연속적으로 분해됨을 확인할 수 있었다. Py-GC/MS 분석결과, PS, PP, PE의 열분해 산물뿐만 아니라 PET와 starch의 열분해 산물인 terephthalic acid와 levoglucosan, 플라스틱의 가스제로 사용되는 phthalate도 검출되었다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 및 한국에너지기술평가원 에너지기술개발사업(과제번호 : 201530300101400, 폐플라스틱 필름 혼합 가연성 폐기물의 직접가열방식의 열분해 액상 연료 및 가스화 합성가스 동시생산 기술개발)의 일환으로 수행되었음.

References

1. Korea Environment Corporation, *Waste Generation and Treatment* (2014).
2. S. H. Shim, W. H. Kim, S. I. Keel, J. H. Yun, and S. H. Jeong, Recycling of waste mulching vinyl by pyrolysis or the dry process, *J. Environ. Therm. Eng.*, **2**, 55-61 (2005).
3. I. H. Hwang, S. D. Kim, T. D. Kim, and D. H. Lee, Pyrolysis kinetics of agricultural plastic films, *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **20**, 354-368 (2003).
4. H. T. Kim, H. S. Lee, Y. S. Cho, and C. H. Park, Test operation of pilot plant for dry cleaning of waste agricultural mulch plastic films, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **2001**, 11-12 (2001).
5. T. S. Hwang and Y. S. Kim, Thermal degradation from agricultural waste polyethylene film and preparation of recycle wax by high temperature centrifuge method, *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **20**, 222-230 (2003).
6. M. Predel and W. Kaminsky, Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidised-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes, *Polym. Degrad. Stab.*, **70**, 373-385 (2000).
7. Y. S. You, Y. S. Oh, U. S. Kim, and S. W. Choi, National certification marks and standardization trends for biodegradable, oxo-biodegradable and bio-based plastics, *Clean Technol.*, **21**, 1-11 (2015).
8. ASTM E872-82, Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels (2006).
9. ASTM D1102-84, Standard Test Method for Ash in the Wood (2013).
10. S. Kim and J. K. Park, Characterization of thermal reaction by peak temperature and height of DTG curves, *Thermochim. Acta*, **264**, 137-156 (1995).
11. J. C. Lee and C. M. Pai, Trends of environment-friendly bioplastics, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 245-251 (2016).
12. N. Miskolczi, A. Angyal, L. Bartha, and I. Valkai, Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor, *Fuel Process. Technol.*, **90**, 1032-1040 (2009).
13. D. Vega, M. A. Villar, M. D. Failla, and E. M. Valles, Thermogravimetric analysis of starch-based biodegradable blends, *Polym. Bull.*, **37**, 229-235 (1996).
14. H. Wong and L. J. Broadbelt, Tertiary resource recovery from waste polymers via pyrolysis: Neat and Binary mixture reactions of polypropylene and polystyrene, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4716-4726 (2001).
15. B.-S. Kim, Y.-M. Kim, H. W. Lee, J. Jae, D. H. Kim, S.-C. Jung, C. Watanabe, and Y.-K. Park, Catalytic copyrolysis of cellulose and thermoplastics over HZSM-5 and HY, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **4**, 1354-1363 (2016).
16. X. Liu, L. Yu, F. Xie, M. Li, L. Chen, and X. Li, Kinetics and mechanism of thermal decomposition of cornstarches with different amylose/amylopectin ratios, *Starch*, **62**, 139-146 (2010).
17. P. Rizzarelli, M. Rapisarda, S. Perna, E. F. Mirabella, S. L. Carta, C. Puglisi, and G. Valenti, Determination of polyethylene in biodegradable polymer blends and in compostable carrier bags by Py-GC/MS and TGA, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **17**, 72-81 (2016).
18. S. Tsuge, H. Ohtani, and C. Watanabe, *Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers: Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates*, Elsevier, Oxford, UK (2011).
19. V. J. Triacca, P. E. Gloor, S. Zhu, A. N. Hrymak, and A. E. Hamielec, Free radical degradation of polypropylene: Random chain scission, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 445-454 (1993).
20. T. Faravelli, M. Pinciroli, F. Pisano, G. Bozzano, M. Dente, and E. Ranzi, Thermal degradation of polystyrene, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **60**, 103-121 (2001).
21. Z. Yang, X. Liu, Z. Yang, G. Zhuang, Z. Bai, H. Zhang, and Y. Guo, Preparation and formation mechanism of levoglucosan from starch using a tubular furnace pyrolysis reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **102**, 102 83-88 (2013).