

혼합플라스틱의 열분해시 금속산화물의 첨가 효과

정연욱, 전현철, 이해평, 류경옥
한양대학교 공과대학 화학공학과

Effect of Metal Oxide Addition on Pyrolysis of Mixed Plastics

Youn-Wook Choung, Hyun-Chul Jun, Hae-Pyeong Lee, Kyong-Ok Yoo
Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

서론

각종 산업의 급속한 발전과 인구증가에 따른 대량생산, 대량소비로 인하여 여러 고분자 물질들이 생산되어 왔으며 사용된 고분자 폐기물의 처리가 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 특히 플라스틱은 그 용도의 다양성으로 수요가 계속적인 증가세에 있어서 더욱 문제가 되고 있으며 적절한 처리방법이 요구되고 있다.[1]

일반적인 고분자 폐기물 처리법으로는 단순매립, 소각, 그리고 열분해가 있는데 매립은 매립지 확보의 곤란과 유해물질의 지하수로 침출등 2차오염 유발이 문제이며, 소각은 전체적인 발열반응으로 열이용의 극대화가 가능하지만 급격한 연소반응으로 효과적인 산소공급이 이루어지지 못하여 불완전 연소가 빈번하게 발생하며 dioxine과 같은 유해가스가 다량 배출되는 등의 문제점을 지니고 있다.

반면 열분해는 지속적인 열공급이 필요한 흡열반응이라는 점이 가장 큰 단점으로 작용하지만 난분해성 폐기물을 환경오염을 최소화한 가운데 처리할 수 있기 때문에 가장 각광을 받고 있다.[2]

본 연구에서는 범용수지로서 혼합폐기물에 상당량을 차지하고 있고, 그 동안 연구된 논문 가운데 PVC와 ABS를 혼합하여 실험한 것이 미비하다는 점, 그리고 폴리스티렌과 폴리부타디엔은 비극성 때문에 PVC와 좋은 상용성을 갖지 못하지만 ABS는 극성물질로서 PVC와 좋은 상용성을 가짐으로서 PVC/ABS 블렌드 시스템[3, 4]을 통한 제품들이 여러분야에 적용되고 있다는 사실로부터 PVC와 ABS를 열분해시 혼합비율에 따른 영향을 고찰하여 보고 금속산화물인 CaO, Cu₂O를 첨가하였을때 미치는 생성물의 변화 그리고 온도변화에 따른 영향에 대해서 연구를 수행하였다.

실험

1. 시료

PVC는 LG화학에서 제조한 straight resin을 사용하였고 분자량은 대략 60,000정도이다. 겉보기 비중은 0.55g/ml이며, 100mesh정도의 흰색분말이다. ABS는 (주)럭키에서 제조한 초내열용 ABS수지로 흰색의 pellet형태이며 하나의 무게는 10~15mg정도이다. 금속산화물은 Shinyo Pure Chemical사의 것으로 CaO는 분자량 56.08, 순도 98%이고, Cu₂O는 분자량 143.09, 순도 90%인 것을 사용하였다.

2. 실험변수

2-1. PVC와 ABS 혼합비

PVC와 ABS 혼합물의 혼합비율에 따른 변화와 특성을 확인하기 위해 PVC:ABS의 혼합비율을 각각 1:0, 4:1, 1:1, 1:4, 0:1로 실험하였다. 혼합물 열분해 종결온도인 500°C와 예비 실험을 거쳐 유량변화에 따른 영향이 없는 조건 100ml/min를 기준으로 하였고, 충분한 반응이 일어날 수 있도록 하기위해 승온속도는 10°C/min로 하여 각각의 혼합비율로 승온 열분해를 실시하였다.

2-2. 금속산화물 첨가량

첨가된 금속산화물에 따른 HCl제거와 회수된 액상의 변화를 살펴보기위해 혼합물 (PVC:ABS=1:1)에 대한 금속산화물의 첨가비율을 다르게 하여 실험하였다. 500°C의 고정된 반응온도에서 금속산화물 첨가량을 금속산화물/혼합물(PVC:ABS=1:1) 혼합비율로 0.3, 0.4, 0.5, 1.0으로 변화시켜 실험하였다.

2-3. 가열 온도

온도변수는 혼합물의 TG실험데이터로부터 2차분해온도와 분해종결온도를 고려해서 400°C, 500°C, 600°C로 정하여 승온 열분해 실험을 수행하였다.

3. 실험방법 및 분석방법

3-1. 실험방법

열분해는 전단계로서 온도에 따른 혼합물의 질량감소 및 금속산화물과 HCl과의 반응을 확인하기 위해 TGA(Shimadzu TG-50)를 이용하여 실험하였다. 반응기는 지름 32mm, 길이 700mm 인 석영관으로 전기로에 수평으로 설치하였고 알루미늄 재질의 boat형태의 cell에 시료를 담았으며, CA전열대를 cell에 최대한 가까운 위치에 설치하여 온도를 측정하였다. 시료와 금속산화물을 함께 담아서 10°C/min으로 500°C까지 열분해 시켰고, 전기로의 온도는 PID controller를 이용하여 반응온도를 제어하였다. 반응전 반응기내를 20분 동안 N₂ gas로 purge 시킨 후에 승온 열분해를 실시하였다. 발생하는 액상 생성물은 dry ice에 담긴 직렬 회수병 2개에 응축시켜 회수하였으며 회수병에 회수된 생성물의 질량을 측정하였다. 기상 생성물은 테프론 포집기를 사용하여 포집하였으며 기상 생성물의 질량은 총 sample량에 회수병에 회수된 액상과 boat에 담긴 고상의 질량을 뺀 나머지 값으로서 측정하였다.

3-2. 분석방법

질소 분위기에서 PVC와 ABS 각각과 그의 혼합물을 TGA(Shimadzu, TA-50)를 통하여 온도에 따른 질량변화를 측정하였다. 응축기를 통해 회수된 액상물질과 테프론 포집기에 포집된 기상물질의 정성 및 정량분석은 GC-MS(Gas Chromatography-Mass Spectrometer, GC;Shimadzu사 GC-14A, MS;Shimadzu사 QP-5000 mass spectrometer Class-5000)를 이용하였다. 반응후 회수된 액상은 아세톤을 용매로 추출한 후 측정하였다.

결과 및 고찰

혼합물(PVC:ABS=1:1)과 금속산화물을 첨가한 samples의 TG곡선을 Fig 1.에 나타내었다. 혼합물(PVC:ABS=1:1)을 열분해 했을 때는 275°C부근에서 분해가 시작되었지만 금속산화물을 첨가하였을 때는 이보다 10°C정도 늦게 분해가 시작된다는 것을 알 수 있다. 혼합물 (PVC:ABS=1:1)에 금속산화물을 다양한 비율로 첨가하여 그 영향을 살펴보았는데, Fig 2.는 열분해시 발생하는 HCl의 양을 보여주고 있으며 CaO 첨가비율이 0.5일때 Cu₂O 첨가비율이 1.0일때 HCl이 발생하지 않았다. Fig 3.는 열분해후 회수된 액상생성물중 유용성분의 양을 보여주고 있으며, CaO 첨가비율이 0.5일때 Cu₂O 첨가비율이 1.0일때 유용성분이

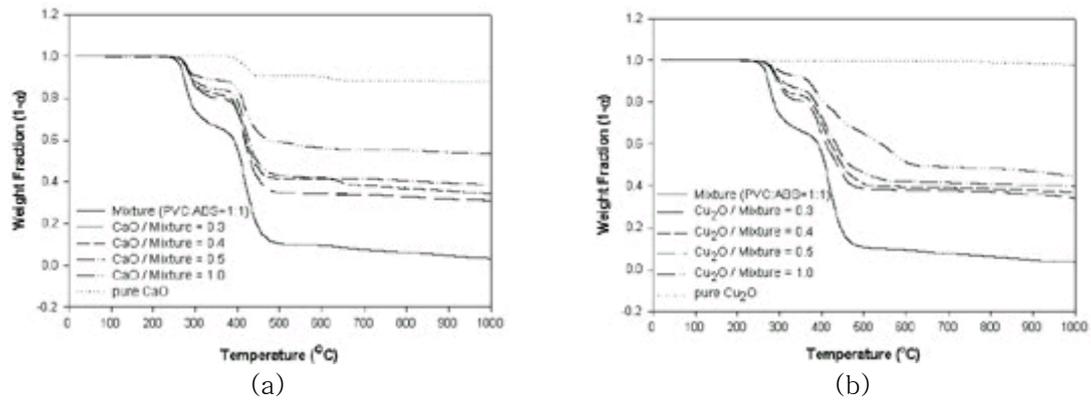


Fig 1. TG curves of Mixture(PVC:ABS=1:1) (a) with CaO and (b) with Cu₂O [N₂ balance gas ; 10°C/min]

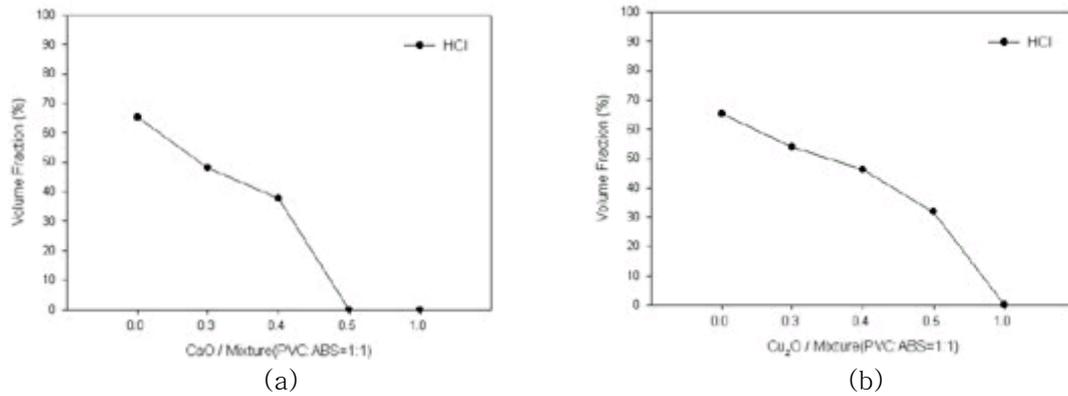


Fig 2. Amount HCl from degraded Mixture(PVC:ABS=1:1) at 500°C (a) with CaO and (b) with Cu₂O [10°C/min, N₂:100ml/min]

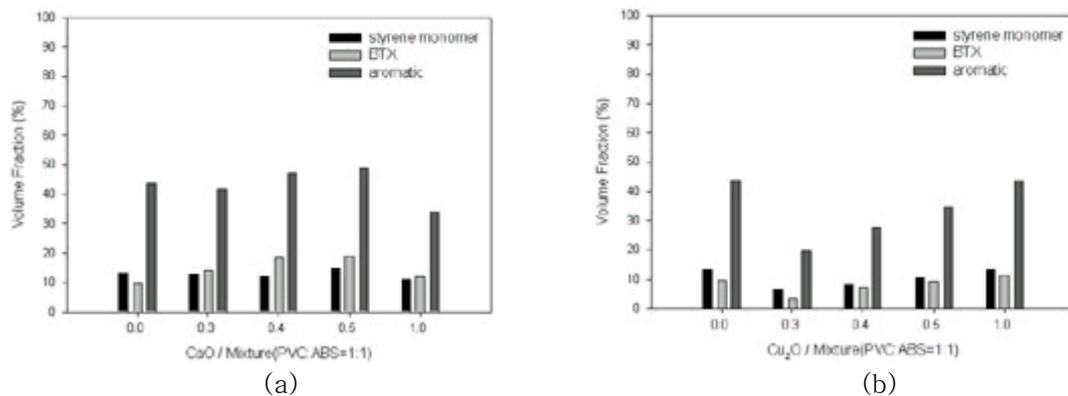


Fig 3. Volume fraction of styrene monomer, BTX, aromatic from pyrolysis of Mixture (PVC:ABS=1:1) at 500°C (a) with CaO and (b) with Cu₂O [10°C/min, N₂:100ml/min]

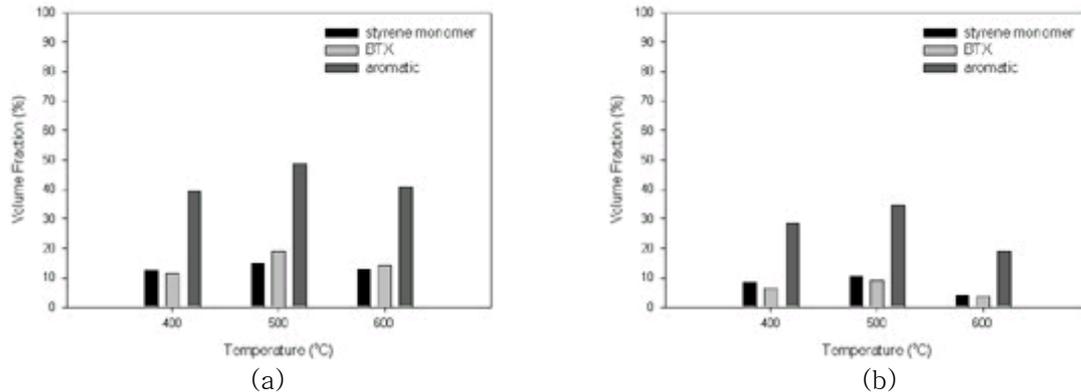


Fig 4. Volume fraction of styrene monomer, BTX, aromatic from pyrolysis of Mixture (PVC:ABS=1:1) at 400, 500, 600°C (a) with CaO 0.5 and (b) with Cu₂O 0.5 [10°C/min, N₂;100ml/min]

가장 많은 것을 알 수 있다. 온도변수에 대한 액상생성물 중 유용성분의 양을 Fig 4.에 나타내었으며 CaO, Cu₂O 두 경우 모두 500°C에서 가장 많은 유용성분을 얻을 수 있었다. ABS만 열분해 했을 경우 액상수율을 높이는데 Cu₂O가 CaO보다 반응성이 좋다[5]는 것과는 상이하게 혼합물(PVC:ABS=1:1)의 열분해에서는 CaO와 Cu₂O 각각 41.5%, 42.3%로 액상수율에는 많은 차이를 보이지 않았다.

결론

PVC 1차 분해온도 210~360°C 사이에서 ABS분해가 시작되고 ABS의 열분해가 급격히 일어나는 온도 380~460°C에서는 PVC의 2차 분해인 polyene 분해온도 360~520°C와 겹쳐짐을 볼 수 있는데 이것을 통해 PVC 1차 분해시 발생하는 라디칼 분해반응물이 ABS 분해에 영향을 주고 또한 ABS의 급격한 반응지점에서 PVC의 polyene 분해반응이 일어나기 때문에 두 혼합물이 분해시에 상호 영향을 가졌을 것으로 생각된다.

혼합물(PVC:ABS=1:1)의 열분해에서 기상생성물의 주성분인 HCl 제거와 액상생성물중 유용성분 회수를 목적으로 금속산화물 첨가시 CaO의 경우 혼합비 0.5 일때, Cu₂O의 경우 혼합비 1.0일때 가장 최적의 결과를 얻을 수 있었다. 온도변수에 대한 액상생성물중 유용성분 회수를 위한 최적온도는 500°C임을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] 김영선, 선도원, 이영우, 손재익 : 고분자 폐기물의 열분해 처리, 화학공학, 11(4), 238-248 (1993).
- [2] 도갑수 : 폐기물의 자원화 포텐셜 및 대책, 화학공학, 7(1), 5-15 (1989).
- [3] 임정철, 민경은 : 염화비닐 수지와 투명 ABS 수지에 의한 고분자 합금 I:상용성 및 광학적 성질, Polymer(Korea), 20(4), 558-564 (1996).
- [4] 김원호, 김재익, 정경영, 박관욱, 하창식 : Butadiene 함량조절에 의한 난연 ABS/PVC 블렌드의 물성 최적화, Polymer(Korea), 21(3), 456-466 (1997).
- [5] 김기홍, 오재원, 류경옥 : ABS 열분해시 유용성분 회수를 위한 금속산화물의 첨가 효과, J. Korea Solid Wastes Engineering Society, 14, 87-104 (1997).
- [6] M. C. Gupta, S. G. Viswanath : Role of Metal Oxides in the Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride), Ind. Eng. Chem. Res., 37, 2707-2712 (1998).