

자동차 내장재용 ABS의 열분해 반응에 대한 속도론적 연구

전현철, 김희택⁺
 한양대학교 화학공학과
 (khtaik@hanyang.ac.kr^{*})

A Study on the Kinetics for Pyrolysis Reaction of ABS

Hyun Chul Jun, Hee Taik Kim⁺
 Department of Chemical Engineering, Hanyang University
 (khtaik@hanyang.ac.kr^{*})

서론

산업의 발달과 국민 생활수준의 향상으로 자동차 보유대수가 매년 증가하고 있고 자동차 제조기술은 상당한 수준에 이르러 내구연한은 길어졌으나 신차의 선호도 때문에 자동차의 life cycle이 점차 짧아지면서 폐차의 절대량이 급증하고 있다. 또한 자동차의 연비향상과 배기가스의 저감을 목적으로 자동차의 경량화가 추진되면서 경량소재인 플라스틱 부품의 사용이 증가하고 있고, 자동차 부품용 플라스틱 소재는 기능적인 면과 아울러 미적인 감각도 추구되어야 하므로 코팅, 적층, 복합화 등 점차 재생하기 어려운 재료의 채용이 증가하는 추세이다.[1]

지금까지 폐플라스틱의 처리는 일부 물리적 및 화학적 방법[2]에 의하여 재생되고 있으나 대부분 매립에 의해 처리되고 있다. 그러나 폐플라스틱은 소각시 빈번한 불완전 연소와 국부적 연소에 따른 매연과 유독성 가스의 발생이 심하고 높은 발열량과 부식성 가스의 발생에 의해 소각로의 수명이 크게 단축되는 등 소각처리에 있어서 많은 어려움과 제약이 따르고 있다.[3] 최근에는 환경오염 및 에너지 회수 측면으로 인하여 고분자 물질을 함유한 고형 폐기물의 처리방법으로 열분해나 소각이 많은 주목을 받게 되었으며 이에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다.[4-6] 따라서 본 연구에서는 기존의 문헌[7]에 발표된 열분해 반응의 속도론적 연구에 사용되는 방법을 변형하여 ABS의 열분해반응에 대한 속도론적 연구를 수행하였다.

실험

본 실험에 사용된 TGA(Thermogravimetric Analyzer)는 Shimadzu사의 TGA-50H이며 시료는 LG화학의 XR-404로서 열변형 온도가 100℃이상의 초내열성 ABS이며 자동차 내·외장재 부품을 비롯하여 내열성이 요구되는 부품의 재료로 사용되고 있다. 질소분위기에서 가열속도를 10, 20, 30, 및 50℃/min으로 변화시키면서 TGA실험을 수행하였다. carrier gas를 유량 25ml/min로 주입시켰다. 상온에서 800℃까지 승온시켜 이때 가열속도별로 얻어진 열분해의 TG곡선과 DTG곡선을 이용하여 수학적 방법으로 반응속도식의 각 속도상수값을 구하였다.

결과 및 고찰

ABS에 대한 질소분위기에서의 가열속도별 TG곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 가열속도가 증가함에 따라 분해속도가 증가하여 전체적인 분해 온도 또한 지연됨을 알 수 있다. 본 연구에서는 얻어진 TG 와 DTG 의 데이터를 이용하여 Table 1에 제시된 적분법과 미분법을 이용하여 시료가 반응할 때의 속도 상수값을 구하였다. 본 연구에서 사용한 적분법의 경우 잔류물에 대한 반응차수 n 의 결정은 각각의 가정된 0, 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0의 n 값에 대하여 0.5의 n 값을 적용하였을 때 가장 직선성을 잘 나타내었다. Fig. 2은 $n=0.5$ 일 때의 활성화 에너지를 도시한 것이다. 각각의 전화율에 대한 활성화 에너지를 얻기 위하여 미분법을 적용한 경우의 대표적인 그림을 Fig. 4에 나타내었다. 각 기울기로부터 활성화 에너지의 값을 얻을 수 있다. Fig. 4은 잔류물에 대한 반응차수 n 을 얻기 위한 E/RT 와 $\ln(1-a)$ 의 관계를 나타낸 그림이다. 기울기로부터 반응차수 n 을 얻을 수 있으며 순수 질소의 경우 절편값으로부터 일정한 상수값으로 선택한 $\ln(da/dt)$ 의 값을 고려하여 $\ln A$ 의 값을 직접적으로 구할 수 있다. Table 2에서 본 연구에서 적용한 적분법 및 미분법으로부터의 결과를 비교하기 위하여 각 방법으로부터 얻은 ABS의 열분해반응의 속도론적 해석 결과를 나타내었다.

결론

ABS의 열분해반응에 대한 속도론적 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. TG곡선에서 가열속도가 증가함에 따라 분해속도는 증가하며 분해온도 또한 지연됨을 알 수 있었다. DTG곡선에서는 열분해반응에서 모두 한 종류의 겉보기 반응이 일어남을 확인할 수 있었다.
2. 본 연구에서 얻어진 속도론적 결과로부터 ABS의 열적 분해시 가열속도가 증가함에 따라 활성화 에너지의 값이 증가함을 알 수 있었다.
3. 단일 가열속도에서의 실험값을 이용하는 적분법의 경우 가열속도에 따라 반응속도 상수값에 있어서 많은 차이가 존재함을 알 수 있었고 여러가열속도에서의 실험값을 이용하는 미분법이 보다 효율적인 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 최형기, 이용무 : 자동차용 고분자의 재활용 기술동향, *Polymer Science and Technology*, Vol.6, No.4 (1995)
2. 최정욱, 최재후, 김진수, 김영진 : 폐플라스틱 열분해 상업화 공정개발(II), 통상산업 보고서, 961D104615DG1 (1997).
3. Mills, M. F., James, R. K. and Antoniuk, D. : Future Energy Production System. Heat and Mass Transfer Processes Vol. II, Hemisphere Publishing Corp., Washington, D. C. (1976).
4. Gavalas, G. R. : Coal Pyrolysis, Elsevier, Amsterdam (1982).
5. 정준석, 오세천, 이해평, 김희태, 류경옥 : TGA를 이용한 SBR 열분해의 속도론적 해석, *한국폐기물학회지*, Vol.15, pp.799-807 (1998).
6. 박상욱, 이진국, 설수덕 : 열중량법에 의한 고분자 물질의 열화에 관한 연구, *HWAHAK KONGHAK*, Vol.23, pp.125-136 (1985).
7. Cooney, J. D., Day, M. and Wiles, D. M. : Thermal Degradation of Poly(ethylene Terephthalate) : A Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol.28, pp.2887-2902 (1983).

Table 1. Integral and differential methods for TGA

Method	Equation
Integral Method	$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$
Differential Method	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[A(1-\alpha)^n] - \frac{E}{RT}$

Table 2. Kinetics parameters of ABS calculated by the application integral method and the application differential method.

Method	Order of reaction n	Activation energy (kJ/mol)
Freeman-Carroll		
at 10 °C/min	0.58	59.9
at 20 °C/min	1.06	74.3
at 30 °C/min	0.91	77.8
at 50 °C/min	1.59	27.9
Friedman	0.56	157.7~270.7
Ozawa	-	171.3~238.6
Coats-Redfern		
at 10 °C/min	0.5	158.9
	1.5	177.8
at 20 °C/min	0.5	180.0
	1.5	196.5
at 30 °C/min	0.5	205.1
	1.5	218.7
at 50 °C/min	0.5	234.1
	1.5	244.0

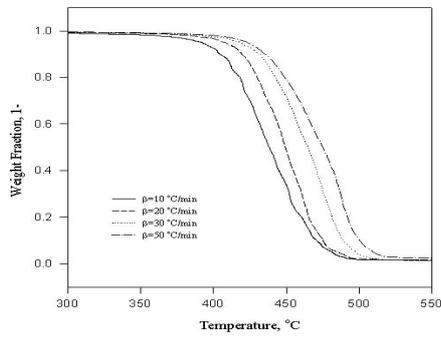


Fig. 1. TG and DTG curves of ABS

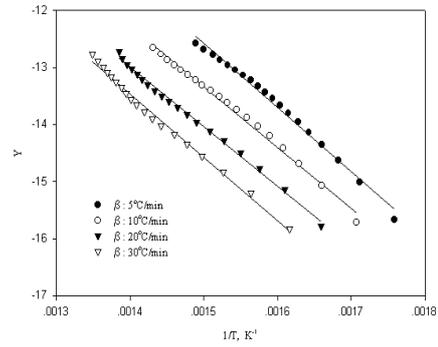


Fig. 2. Integral method to obtain the E

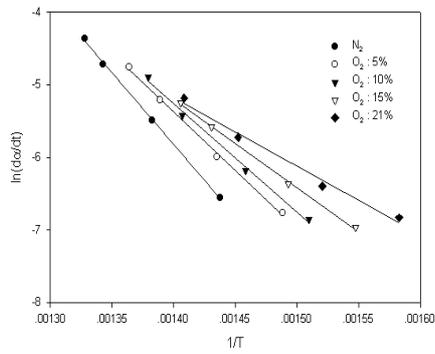


Fig. 3. Differential method to obtain the E

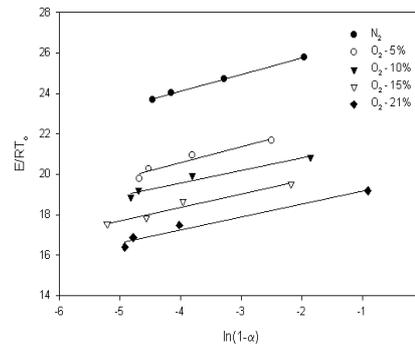


Fig. 4. Differential method to obtain the reaction order n