

TGA에서의 플라스틱 혼합물의 열분해 특성

김 영 성

한국동력자원연구소 에너지환경연구부
(1991년 6월 5일 접수, 1992년 1월 11일 채택)

Pyrolytic Propensity of Plastics Mixture in a Thermogravimetric Analyzer

Young Sung Ghim

*Energy and Environmental Research Division, Korea Institute of Energy and Resources,
P.O.Box 5 Daedeok Science Town, Taejeon 305-343, Korea*
(Received 5 June 1991; accepted 11 January 1992)

요 약

플라스틱 혼합물의 조성을 토대로 개별 플라스틱의 분해특성으로부터 혼합물의 분해 성향을 추정하고자 하였다. 혼합에 따른 개별시료 분해의 촉진이나 억제 효과는 관찰되지 않았으며 대부분 혼합물의 열분해결과는 개별성분의 분해결과를 단순합산함으로써 알 수 있을 정도였다. 그러나 열분해 온도는 혼합물 중 개별시료의 양이 아닌 혼합물 전체의 양에 따라 결정되어 가열시 하나의 용융체를 이루는 한 개별시료의 양보다는 시료전체의 양이 중요함을 보여주었다.

Abstract—Pyrolytic propensity of plastics mixture was estimated in terms of those of individual plastic components. General trends of pyrolysis of plastics mixture could be depicted by simple addition of those of individual components without considering any particular synergistic or inhibition effects. However, pyrolysis temperatures of individual components in the blend were determined by the weights of components corresponding to the whole blend, not by the real weights of individual components in the blend. More important was the weight of the whole sample, rather than the weight of each component, in a sampling pan because all thermoplastics in the pan would melt and agglomerate when heated.

1. 서 론

폐기물은 여러 가지 측면에서 정의할 수 있으나 가장 손쉬운 방법 중의 하나가 그 성격이 혼합물이라는 사실로부터 출발하는 것이다. 폐플라스틱의 경우도 동일한데 일반 도시폐기물과의 차이는 주종이 플라스틱류라는 점이며, 플라스틱 제품의 구성으로 미루어 보아 대부분이 열가소성수지이고 주로 PE, PVC, PP, PS 등 범용수지와 ABS 등 준범용수지로 이루어져 있으리라는 점이다. 뿐만 아니라 일반 도시폐기물 중의 상당부분을

차지하는 천연물과는 달리 폐플라스틱 중 개개 플라스틱의 성질은 매우 잘 알려져 있다.

폐플라스틱의 활용은 대상물질 및 처리특성에 따라 보통 다음과 같이 4가지 형태로 구분된다[1]. 제조공정에서 곧바로 발생한 비교적 균일하고 이물질이 섞이지 않은 플라스틱 폐기물을 대상으로 한 1차 활용, 플라스틱 혼합물을 열처리하거나 화학처리하여 급이 낮은 제품을 생산하는 2차 활용, 열분해나 화학적 분해에 의하여 화학공업의 원료나 연료물질을 생산하는 3차 활용, 그리고 소각에 의하여 에너지를 회수하는 4차

활용 등이다.

열분해는 1차 활용을 제외하고는 폐플라스틱의 유용성을 극대화 할 수 있는 최선의 처리법 중의 하나로 평가되고 있다[2]. 열분해가 가장 효율적일 수 있는 부분은 원료물질의 오염도가 심하거나 조성의 변화폭이 커서 2차 활용에는 부적합함에도 소각하기에는 플라스틱의 유효량이 많을 때이다. 오염물질은 특별히 휘발성이 강하거나 반응성이 크지 않는 한 고형잔류물의 형태로 남게 되므로 공정의 관점에서는 다소 오염도가 심하여도 동일한 종류 혹은 동일한 조성의 원료물질을 계속 공급받을 수 있는 조건이 유리하다. 그러나 보편적으로는 단일 종류 보다는 혼합물을, 일정한 조성보다는 다양한 조성의 원료물질을 전제로 함이 보다 타당한데, 폐기물의 발생자체가 이같은 특성을 지니고 있기도 하지만 플라스틱의 경우 운송의 어려움으로 인하여 유사한 류의 원료물질을 넓은 범위의 배출원으로부터 수집하는 비용이 적지 않기 때문이다.

본 논문은 플라스틱 혼합물의 조성을 토대로 잘 알려진 개개 플라스틱의 분해특성으로부터 혼합물의 분해성향을 추정하기 위한 것이다. TGA를 이용한 이유는 가열에 따른 열분해의 전체적 모습을 무게감소를 통하여 간편하게 알아볼 수 있기 때문이다. 혼합물의 무게는 일정하게 유지한 채 성분별 혼합율의 변화에 따른 분해특성을 먼저 살펴보고, 플라스틱 종류별 혼합실험, 개별 성분의 혼합량에 따라 혼합물의 무게도 변하는 경우 등의 순으로 혼합물의 분해성향을 조사하고자 한다.

2. 실험

Du Pont 951 TGA를 사용하여 질소분위기에서 50 °C/min로 가열하며 감량속도($-dw/dt$)가 국부적으로 최대를 나타낼 때(local maximum)의 온도와 속도를 조사하였다. 질소유량은 50 ml/min로 고정시켰으며, 시료투입후 50°C로 setting된 초기온도에서 질소가 흐르는 가운데 30분 이상 기다려 산소를 제거하고 온도가 충분히 평형상태에 도달한 다음 가열을 시작하였다.

Table 1은 본 연구에서 사용한 시료의 사양들인데, ABS, PS, HDPE의 분자량은 대략 10만에서 20만 사이, PVC의 분자량은 약 6만2천이었다. PS, HDPE는 mg단위의 TGA 시료량에 비하여 충분히 큰 bar형태의 시료를 일정량씩 절단하여 bulk형태로 사용하였다.

참고로 가열속도 50°C/min, 시료량 32 mg일 때 각 시료들의 감량속도가 최대가 되는 온도는 ABS가 506°C, PS가 463°C, HDPE가 523°C, PVC 중 HCl휘발은 341°C, 2차 분해는 496°C 등이었다[3]. 여타 시료들이 모두

Table 1. Plastic samples used in the pyrolysis study

| Plastics | Trade name | Shape | Manufacturer |
|----------|------------|--------|------------------|
| ABS | HF 350 | Powder | Lucky Ltd. |
| PS | Daylak | Bulk | Lucky Ltd. |
| HDPE | M 690 | Bulk | Korea Petrochem. |
| PVC | LS 100N | Powder | Lucky Ltd. |

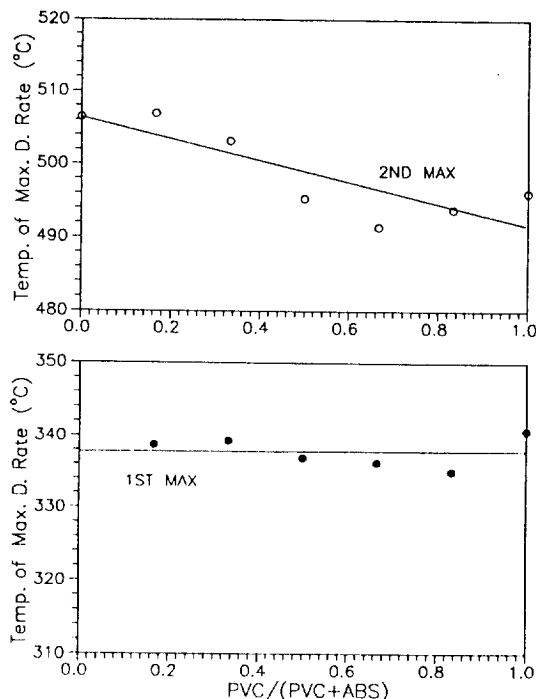


Fig. 1. Temperature of maximum degradation rate of PVC-ABS blend. Sample weight is 32.02 ± 0.02 mg.

단일분해 특성을 나타내는데 반하여 PVC는 먼저 HCl이 휘발한 후 나머지 부분이 분해되는 2단계 분해양상을 보였다.

3. 결 과

3-1. 혼합율의 변화

Fig. 1과 2는 PVC와 ABS의 혼합율을 변화시키며 감량속도가 최대일 때의 온도와 속도를 살펴본 것이다. 플라스틱 혼합물의 분해특성을 1차적으로 파악하기 위하여 수행한 실험으로, Table 1에서 분해성향이 비교적 상이한 ABS와 PVC의 두 물질을 택하여 혼합물의 무게는 고정시킨 채 구성비율만을 변화시킨 것이다. 횡축이 PVC의 무게분율을 표시하므로 좌측끝은 순수한 ABS의 분해를, 우측끝은 순수한 PVC의 분해를 의미

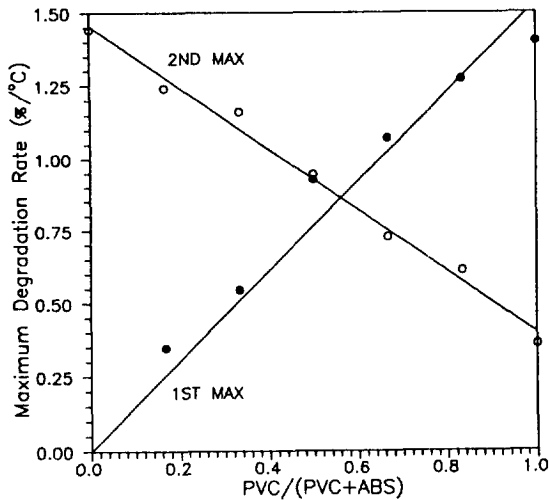


Fig. 2. Maximum degradation rate of PVC-ABS blend.

한다. ABS 단독으로 실험하였을 때를 제외하고는 감량 속도가 최대가 되는 점이 언제나 두 곳에서 나타나고 있는데, 첫번째 최대점은 PVC의 HCl 휘발에 의한 것으로 Fig. 1을 보면 ABS의 혼합과는 무관하게 거의 일정하다. 그러나 두번째 최대점은 ABS의 최대점과 PVC 2차 분해의 최대점이 인접함에 따라 한 곳으로 통합되어 ABS만의 최대점으로부터 PVC의 분율이 늘어남에 따라 차츰 PVC 2차 분해의 최대점으로 이동하고 있다.

Fig. 2는 혼합물의 변화에 따른 각 최대점에서의 무게 감소 속도를 조사한 것이다. HCl 휘발을 나타내는 첫번째 최대점에서의 속도는 PVC의 분율에 따라 0부터 PVC만의 HCl 휘발속도까지 거의 1차적으로 증가하며, 두번째 최대점에서의 속도 역시 ABS만의 속도에서 PVC만의 2차 분해 속도까지 1차적으로 감소하고 있다. 전체적으로 두 물질의 혼합에 따른 뚜렷한 화학적 상승이나 억제효과는 관찰되지 않고 있으며 Fig. 1이나 2는 PVC와 ABS 두 감량곡선의 결과로부터 분율에 따라 단순한 합산에 의하여 예측할 수 있는 정도의 변화이다.

그러나 Fig. 1과 2를 좀더 면밀히 관찰하면 한 가지 특이한 사실을 발견할 수 있는데, 혼합물 전체의 무게만이 32 mg으로 일정할 뿐 혼합물에 따라 개별시료의 무게가 변화에도 그 효과가 거의 나타나지 않고 있다는 점이다. Fig. 3은 순수한 PVC 시료의 무게가 Fig. 1 및 2 혼합물 중의 PVC 무게와 유사한 범위 내에서 변할 때 시료의 무게 증가에 따른 PVC 중 HCl 휘발 최대점의 온도 및 속도를 조사한 결과이다. 시료의 무게가 증가할수록 휘발온도가 점차 높아지며 휘발속도는 작아지고 있다. 이같은 현상은 PVC의 2차 분해를 비롯하여 다른 시료에서도 동일하며 가열속도 증가의 경우도 유사한

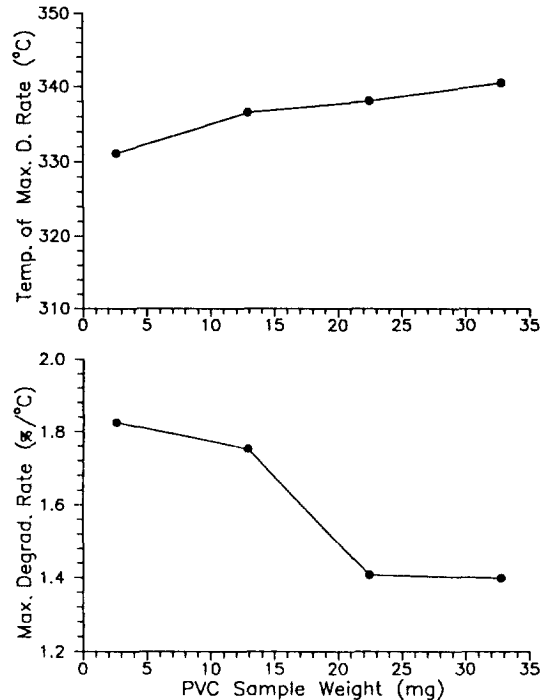
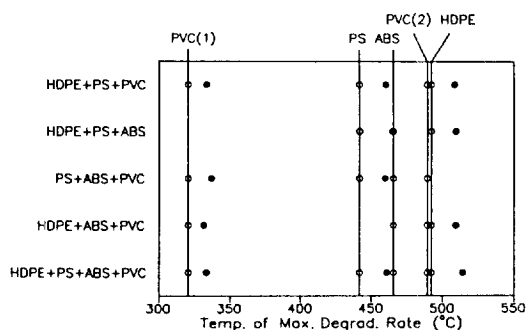


Fig. 3. Effect of pure PVC sample weight on the HCl evolution. Heating rate is 50°C/min.

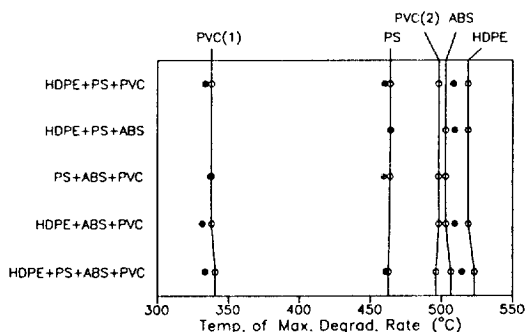
경향이 관찰된다[3, 4]. 그러나 PVC 중 HCl 휘발만을 나타내는 Fig. 1의 첫째 최대점의 온도에서도 혼합물의 증가에 따라 PVC의 무게가 늘어남에도 Fig. 3과 같이 개별시료 PVC 무게변화에 따른 휘발온도의 증가현상은 찾아보기 힘들다.

3-2. 종류별 혼합실험

촉점을 보다 분명히 하기 위하여 순수한 시료 8 mg 씩을 혼합, 감량속도가 최대일 때의 온도를 측정하여 개별 시료로부터 측정된 결과와 비교하였다. Fig. 4의 (a)는 혼합물의 측정치를 혼합물 구성에 사용된 만큼의 순수한 시료, 즉 시료량이 8 mg일 때의 결과와 비교한 것들이다. HDPE 8 mg, PS 8 mg, PVC 8 mg 등 24 mg의 혼합물을 실험한 첫번째 경우를 살펴보면 개별 플라스틱의 최대점은 PVC 1차 분해와 PS, PVC 2차 분해, HDPE 등 4곳이 있으나 혼합물 실험에서는 PVC 2차 분해와 HDPE가 인접하므로 3곳만이 나타나고 있다. 그러나 PVC 1차 분해의 최대점을 비롯, PS의 최대점, PVC 2차 분해와 HDPE의 최대점들 모두가 순수한 시료 8 mg의 최대점을 표시하는 흰 점을 보다 높게 위치하고 있다. 이같은 사실은 어느 경우나 동일하여 혼합물의 최대점의 온도가 상응하는 순수한 개별시료의 그것보다



(a) Weight of pure sample is that of the plastic in the blend, 8mg in this case.



(b) Weight of pure sample is that of the blend.

Fig. 4. Temperature of maximum degradation rate of plastics blend (●) in comparison with those of pure plastics (○).

높아지고 있다.

따라서 Fig. 4의 (b)에서는 혼합물의 측정치를 혼합물 무게만큼의 순수한 시료로부터 얻었던 결과와 비교하여 보았다. 혼합물의 측정치를 표시하는 검은 점의 위치는 (a)와 변함이 없으나 순수한 시료의 무게가 혼합물의 무게와 같아짐에 따라 흰 점의 위치가 온도가 높은 쪽으로 이동하고 있다. 4개의 시료를 혼합한 마지막 경우는 혼합물의 무게가 32 mg으로 위의 네 경우들보다도 많이 순수한 시료들의 최대점의 위치도 조금씩 변하였다. 어느 경우나 순수한 시료들의 최대점의 위치가 혼합물의 최대점의 위치와 상당히 근사하여졌음을 알 수 있다. 혼합물의 측정치가 약간씩 낮은 온도에서 나타난 듯한 느낌을 주기도 하나 대체로 미세하여 실험오차로 생각할 수 있을 정도이다. 즉, 혼합물의 분해성향은 혼합물 중 개별시료의 양보다 혼합물 전체의 무게에 해당하는 개별시료의 양에 의하여 결정된다.

3-3. 혼합물의 무게변화

Fig. 5에서는 PS 12 mg에 ABS를 점차 많이 혼합하여

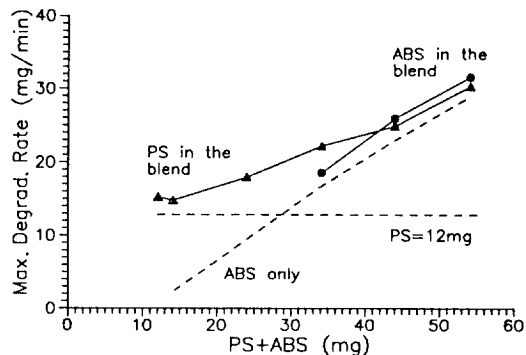
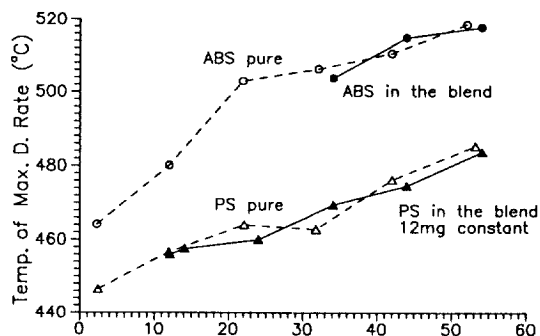


Fig. 5. Degradation characteristics of PS-ABS blend when ABS is added to 12 mg of PS.

가며 혼합물의 무게에 따른 혼합물의 분해모습을 조사하였다. 먼저 감량속도가 최대일 때의 온도를 살펴보면, 점선은 순수한 시료가 혼합물의 양만큼 존재할 때 최대점의 위치를 나타낸 것이다. PS가 12 mg일 때는 PS만의 변화선상에 최대점이 위치하는 것이 당연하나, PS는 일정한 채 ABS만 추가하였음에도 혼합물 중 PS의 최대점은 혼합물의 무게증가에 따라 마치 PS의 양이 늘어나는 것과 같이 PS만의 점선을 따라 이동하고 있다. ABS의 존재는 혼합물 중 ABS가 반이상일 때부터 나타나기 시작하는데, 실제 혼합물 중 ABS의 무게는 22, 32, 42 mg임에도 ABS의 최대점은 마치 ABS가 34, 44, 54 mg인 것 같이 변화하고 있다.

감량속도가 최대일 때의 속도는 Fig. 2와 같이 무게분율이 아닌 무게자체를 기준으로 살펴보았다. 아랫부분을 가로지르는 점선은 PS가 12 mg일 때 감량속도가 최대일 때의 속도이며, 오른쪽 아래의 점선은 혼합물 중 ABS만의 속도이다. 즉, 혼합물 24 mg에는 ABS가 12 mg 포함되어 있으므로 24 mg의 위치에 ABS 12 mg일 때의 속도를 표시한 것이다. ABS의 양이 작을 때 혼합물 중 PS 몫의 최대점의 속도가 PS 12 mg일 때의 속도에 준하여 나타남은 당연하나, ABS의 혼합이 늘어남에 따라 ABS 부분의 무게가 합산되어 점차 증

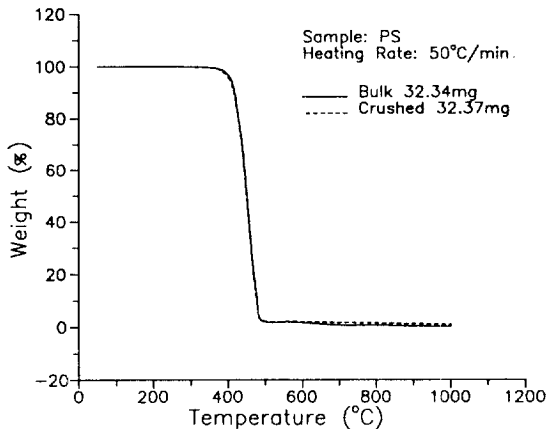


Fig. 6. Thermogravimetric analyses of bulk and crushed PS pyrolyses.

가하고 있으며 ABS의 분율이 70%를 넘어서는 후반부에는 거의 ABS의 속도에 수렴하고 있다. 혼합물 중 ABS의 분율이 커질 때 나타나는 ABS물의 최대점의 속도는 순수한 ABS만의 감량속도와 비슷한 추세이나 PS 부분의 무게가 더해져 약간씩 높은 값을 기록하고 있다.

4. 결 토

플라스틱 혼합물의 열분해에서 분해속도는 개별시료 성분의 무게비를 고려하여 단순합산함으로써 추정 가능하나 분해온도는 개별시료의 무게보다 혼합물 전체의 무게에 의하여 결정된다는 사실은 앞서 발표된 두 편의 논문[4,5] 외에 플라스틱 열분해를 특징짓는 또 다른 현상으로 인식된다. 앞서의 논문에서도 지적하였지만 플라스틱 열분해의 가장 중요한 특징 중의 하나는 가열됨에 따라 용융된다는 점이다. 초기시료의 모습이 어떠한 일단 용융상태에 이르면 TGA sampling pan 내의 시료들은 하나의 형태를 이루게 되며 하나의 용융체를 바탕으로 분해가 진행되게 된다. 따라서 단일 시료의 무게가 주요 변수라면 혼합물의 경우 초기 개별적으로 존재하던 개별시료의 무게가 아닌 용융상태에서 하나의 형태를 이루게 될 혼합물 전체의 무게가 주요 변수가 된다는 것이다.

Fig. 6은 PS 32 mg을 bulk 상태 그대로 사용하였을 때와 잘게 부수었을 때의 실험결과를 비교한 것이다. 잘게 부순 시료의 분해가 약간 빨리 시작되고 잔류물의 생성이 많은 듯 하기는 하나 구별하기 어려울 정도이다. 물론 이같은 결과에는 앞의 갈탄의 열분해에서 시료 입도의 영향이 작았던 것과 같이[5] Du Pont 951

TGA의 sampling pan의 특성이 중요한 역할을 하였음에는 틀림이 없다. 그러나 이러한 사실만으로 이해하기에 Fig. 6의 두 결과는 너무도 완벽히 일치하고 있으며 플라스틱의 용융성을 제외하고는 설명하기 힘든 현상이다.

혼합물의 분해온도에 관한 본 논문의 관찰을 가장 확실하게 뒷받침하는 결과는 아무래도 Fig. 5에서 혼합물 중 PS의 분해온도가 실제로는 ABS만이 더하여짐에도 마치 PS가 더하여지는 것처럼 증가하는 것이다. 일정한 양의 ABS에 PS를 더하는 경우도 유사하기는 하였으나 ABS의 양이 PS보다 충분히 많을 때에는 Fig. 5와 같은 경향을 관찰하기가 비교적 용이하였던 반면 ABS의 양이 적을 때에는 그 경향이 Fig. 5와 같이 뚜렷하지 않았다[6]. 그 이유는 ABS가 분말인데 반하여 PS는 bulk 형태로, PS에 ABS를 더할 때는 일정량의 PS주위를 분말이 둘러싸서 용융시 두 물질의 혼합이 용이한 반면 ABS에 PS를 더할 때는 특히 소량의 분말에 PS bulk를 더할 경우 용융시 두 물질의 혼합이 원활하지 않은 때문으로 생각되었다.

5. 결 론

폐플라스틱이 주로 플라스틱들의 혼합물이라는 점에 착안하여 개별 플라스틱의 분해 특성으로부터 플라스틱 혼합물의 분해성향을 추정하고자 하였다. ABS, PS, HDPE, PVC 등 4종류의 플라스틱 시료를 혼합하여 가며 열분해 특성을 조사하였는데 이들 4시료에 관한 한 혼합에 따른 특별한 분해촉진이나 억제효과는 관찰되지 않았다. 따라서 분해 속도는 대체로 개별성분의 혼합량에 따라 단순합산함으로써 알 수 있을 정도였다.

그러나 분해온도는 혼합물 중 개별시료의 양보다는 혼합물 자체의 양에 의하여 결정되어 주의가 필요하였다. 이같은 현상은 본 논문에서 사용한 시료들이 모두 열가소성수지로 가열됨에 따라 용융 및 팽창되는 특성 때문으로 생각되었는데 처음의 상태가 어떠한 일단 용융되어 하나의 형태를 이루게 되면 그 형태를 바탕으로 분해가 진행됨을 의미하는 것이었다.

감 사

본 연구는 동력자원부 대체에너지 기술개발 사업의 일환으로 수행된 것입니다. 연구비를 지원하여 주신 동력자원부 및 담당기관에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Leidner, J.: "Plastics Waste. Recovery of Economic

- Value", Marcel Dekker, New York, NY(1981).
2. Cheremisinoff, P. N. and Morresi, A. C.: "Energy from Solid Wastes", Marcel Dekker, New York, NY, Chap. 10(1976).
 3. 김영성 : "폐기물의 열분해 반응연구(I)", 대체에너지 기술개발사업 보고서 89-D301-103FG, 동력자원부 (1990).
 4. 김영성 : 화학공학, **29**, 503(1991).
 5. 김영성 : 화학공학, **29**, 752(1991).
 6. 김영성 : 미발표 실험(1989).