

폐플라스틱 필름의 액상 열분해 특성에 관한 연구

황택성 · 김영수 · 강대원* · 황의환**

충남대학교 공과대학 화학공학과

공주대학교 공과대학 화학공학과*

천안공업대학 신소재응용화학과**

Liquid-phase Thermal Degradation Properties of Waste Plastic Film

T. S. Hwang, Y. S. Kim, T. W. Kang, E. H. Hwang

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National
University, Daejeon 305-764, Korea*

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Kongju National
University, Kongju 314-701, Korea*

*Department of Advanced Material & Chemical Technology, Cheonan National Technical
College, Cheonan 330-717, Korea*

† e-mail : tshwang@cuvic.cnu.ac.kr

Abstract : In this study, the thermal degradation process has been investigated at various reaction temperature(350~400°C) and times(30~120 min) in order to recycle waste plastic films as solid state wax. Waste plastic films were easily melted by adding a small amount of waxes. The effects of wax addition and nitrogen flow rate on their thermal degradation properties were investigated. FT-IR, GPC and viscometer were used to analyze properties of the solid wax including the structure, molecular weight distribution and melt viscosity. The average molecular weight of solid wax was decreased with increasing the reaction time, temperature and amount of wax added. Also, the viscosity of solid wax decreased with increasing the stirring speed at a constant reaction temperature and time, and its viscosity got close to zero above 390°C.

Keywords : wax, waste plastic film, thermal degradation,

서 론

최근 농업기술의 발달과 함께 사용 후 버려지는 농업용 폐플라스틱 필름의 양은 매년 2

가하여 이들의 처리가 시급한 실정이다[1]. 현재 폐플라스틱 필름의 처리방법으로는 매립, 소각이 대부분이며 일부는 재활용하고 있다. 재활용 방법에는 물리·화학적 리사이클 방법이 있는데, 이중 화학적 리사이클 방법이 최근 들어 활발한 연구가 이루어지고 있다. 화학적 리사이클은 열분해가 주된 기술로 지금까지 이 분야의 연구를 살펴보면 McCaffrey 등은 합성 윤활제로 재활용하기 위해 폴리에틸렌을 350~450℃의 반응조건에서 열분해 후 반응기 내의 잔유물과 생성된 액체 및 기체의 생성수율을 관찰하였으며, 열분해 메카니즘을 규명 하였다[3-5]. 촉매 사용 열분해 방법은 저온 분해가 가능하며 균일한 분해 생성물을 얻을 수 있어 가솔린 범위의 고부가 가치 생성물을 얻는 장점이 있다[6-8]. 그러나, 사용촉매가 고가이고 사용이 제한되어 있어 폐플라스틱 필름의 처리에는 많은 문제점이 있다. 한편 기존 열분해 방법은 열분해 전 폐비닐을 반드시 세척해야 하는 복잡한 공정과 용융에 어려움이 있어 이들의 문제점을 해결해야 할 필요성이 있다. 따라서 본 연구에서는 상기 단점을 보완하고 양질의 고히형왁스를 제조하기 위하여 기존 방법과 달리 세척과정을 거치지 않은 폐플라스틱 필름 용융시 폴리에틸렌 왁스를 소량 첨가하여 열분해를 실시하였고, 제조된 고히형왁스의 특성을 살펴보았다.

실 험

시약 및 재료 : 본 연구에서 사용한 시료는 한국자원재생공사에서 세척된 상태로 제공받은 폐플라스틱 필름(fluff 형태)을 사용하였는데 이들의 주성분은 폴리에틸렌으로 수평균 분자량(\overline{M}_n)이 21,000 이고, bulk density 가 0.23g/cm³ 인 것을 건조 후 사용하였다. 한편, Table 1과 같은 물성을 지닌 폴리에틸렌 왁스(상품명 : L-C104N)는 (주)라이온 케미칼에서 제공받아 사용하였다.

Table 1. Physical Properties of L-C104N Wax

Appearance	white powder
Softening Point(Ring&Ball)	118±3℃
Melt Viscosity(Brookfield)	350±50cP(140℃)
Average Molecular Weight	2607
Density(g/cm ³)	0.95(g/cm ³)
Hardness	Max. 2(dmm)

폐플라스틱의 열분해 : 본 연구에서는 Figure 1 과 같은 열분해 장치를 자체 제작하여 사용하였다. Figure 1에서 보는 바와 같이 (10)은 용적이 3ℓ 인 용융 Vessel로서 폐플라스틱 필름의 효과적인 용융을 위해 가열, 교반 및 불순물 분리와 용융물의 이송이 가능하도록 제작되었다. 또한 (12)는 용융물의 열분해 반응기로 교반과 가열이 가능하도록 되어 있으며 분자량 1000이상의 왁스를 배출시키기 위해 하단에 밸브와 반응기체를 응축하여 저 분자량의 오일을 얻기 위해 우측에는 냉각기가 부착되어 있다.

실험 방법 : 폐플라스틱 필름을 열분해 하여 왁스를 제조하기 위해 Table 2와 같은 조건으로 실험하였는데, 반응기에 fluff 형태의 폐플라스틱 필름을 왁스의 첨가량을 달리하여 함께 주입하고, 산화방지를 위하여 질소를 200ml/min 유속으로 주입하면서 15rpm으로 교반 하여

80분 동안 용융하였다. 용융물을 열분해 반응조로 이송시킨 후 온도를 조절하여 일정시간 동안 열분해 시킨 후 왁스 조성물을 제조하였다.

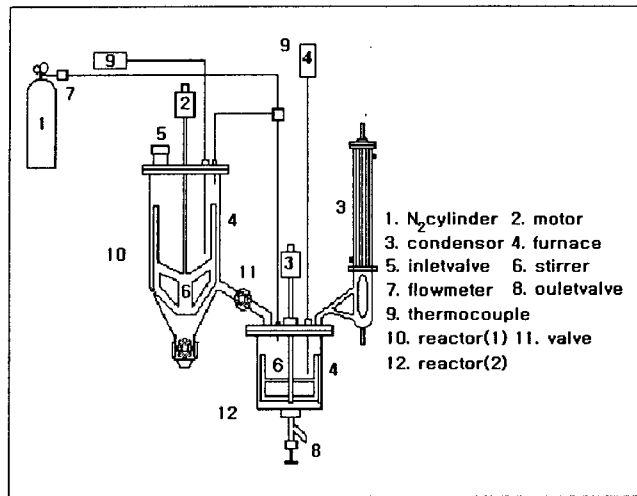


Fig. 1. Schematic diagram of thermal degradation apparatus

Table 2. Experiment Conditions of Thermal Degradation

Parameters	Values
Reaction temperature (°C)	350, 370, 390
Reaction time (min)	30, 60, 90, 120
Stirring speed (rpm)	20, 40, 60
Content of wax(%)	10, 20, 30, 40, 50
N ₂ velocity	200ml/min

분자량 및 용융 점도 측정 : 열분해 조건에 따른 생성왁스의 분자량을 측정하기 위하여 Waters 사의 Model GPC-2000 겔투과크로마토그래피(GPC)로 분자량을 측정하였다. 이때 용매는 o-dichlorobenzene을 사용하였으며 μ -stragel 칼럼 $500\text{Å} \times 10^3 \times 10^4 \times 10^5$ 순으로 연결하였으며, 시료 2mg/ml를 주입하여 분자량을 측정하였다. 또한 열분해 반응조건에 따라서 변하는 제조된 왁스의 용융점도는 브룩필드 항온 점도계(Brookfield Thermosel Viscometer, Model LVT-type)을 이용하여 140°C에서 측정하였다.

결과 및 고찰

분자량 측정 : 페플라스틱 필름의 열분해에 의한 왁스 생성물의 물성은 열분해 온도에 따른 분자량의 변화와 분포에 매우 큰 영향을 받는다. 따라서 본 연구에서도 페플라스틱 필름의 용융시 용융을 용이하게 하기 위하여 첨가한 상용왁스의 첨가량을 달리하여 고휘왁스를 제조하고 반응시간의 변화에 따른 생성왁스의 분자량과의 관계를 도시하였는데 그 결과가 Figure 2에 나타나 있다. Figure 2는 370°C에서 상용왁스의 첨가량을 변화시켜 열분해하여 얻은 고휘왁스의 분자량을 확인하기 위하여 분석한 GPC 분석결과로 Figure 2에서 보는바와 같이 상용왁스의 첨가량과 열분해 반응시간이 증가함에 따라 분자량은 감소하였다. 반응

시간을 일정하게 하고 왁스의 첨가량을 변화시켜 열분해 한 경우 첨가량이 30wt%까지는 분자량의 감소폭이 크게 나타났고 30wt%이상 상용왁스를 첨가하여 열분해 한 경우 반응시간 60분 이내에서는 그 감소폭은 컸으나 그 이상의 반응시간에서는 감소폭이 작음을 확인할 수 있었다. 한편 투입된 왁스의 양을 일정하게 하여 열분해 한 경우 분자량은 반응시간

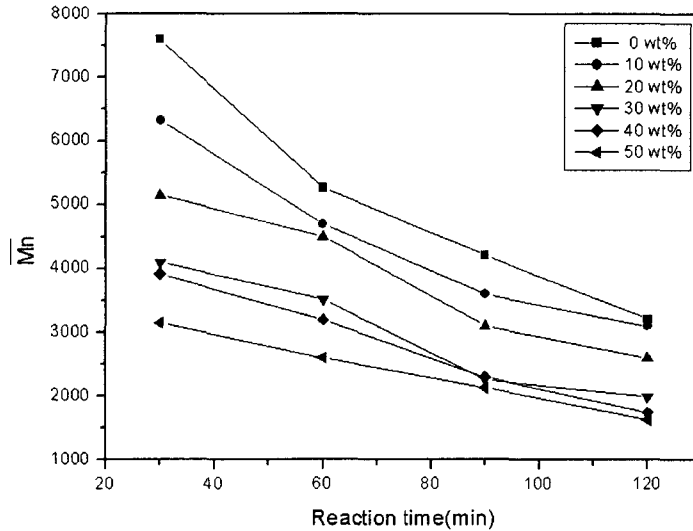


Figure 2. Plot of molecular weight and reaction time with a variation of content of polyethylene wax.

이 증가함에 따라 분자량의 감소폭이 컸으며 그 이상인 경우 분자량의 감소폭이 비교적 작음을 확인할 수 있었다. 또한 왁스를 전혀 첨가하지 않고 열분해 한 경우 분자량의 감소가 매우 크게 나타났는데 이는 열분해에 의해 폴리에틸렌의 사슬이 절단되어 왁스로 전환되는 양이 증가하기 때문으로 사료되었고 이로부터 본 연구에서 분자량 1000~5000을 만족하는 고품왁스 제조를 위한 열분해 반응시간은 60~90분이 최적임을 확인할 수 있었다.

용융점도 측정(140℃) : 열분해를 통해 제조된 고품왁스의 용융점도를 측정하고 열분해 반응시간과 점도의 관계를 도식한 결과가 Figure 3에 나타나 있다. Figure 3은 열분해 시 상용왁스를 0~50wt% 까지 첨가량을 변화시켜 첨가하고 열분해 하여 얻은 왁스의 점도 변화를 나타낸 것으로 Figure 3에서 보는바와 같이 상용왁스를 첨가하지 않고 열분해 하여 제조한 왁스의 경우 반응시간이 90분까지 급격히 저하되었으며 10wt%까지 왁스를 첨가한 경우도 이와 같은 경향을 보였다. 또한 10wt%이상의 상용왁스를 첨가하고 열분해 한 경우 점도는 모두 감소하는 경향을 보였으며 그 감소폭은 크지 않음을 확인할 수 있었다. 이렇게 10wt% 미만의 상용왁스를 첨가하여 열분해 한 경우 Figure 3의 분자량 측정 결과에서 확인하였듯이 열분해가 급격히 일어나 폴리에틸렌 필름의 사슬절단이 매우 크기 때문이며 10wt%이상 왁스 첨가시 점도의 변화가 적은 것은 투입된 왁스의 양이 많아질수록 촉매로서 작용을 하여 페플라스틱 필름을 보다 빠르게 열분해 시킴으로 초기의 용융점도를 낮추었으며 반응시간이 지날수록 질량의 감소는 많지만 점도를 변화시키지 않는 휘발성 단편들이 생성되기 때문으로 사료된다. 따라서 최적왁스의 첨가량은 고품 왁스의 평균분자량과 점도의 최적 조건을 고려하여볼 때 30wt%임을 확인하였다.

Figure 4은 폴리에틸렌 왁스의 투입량을 30wt%로하여 질소유량을 200ml/min으로 유지한

상태에서 열분해 공정시 반응시간과 반응온도에 따른 용융점도의 변화를 나타낸 것이다.

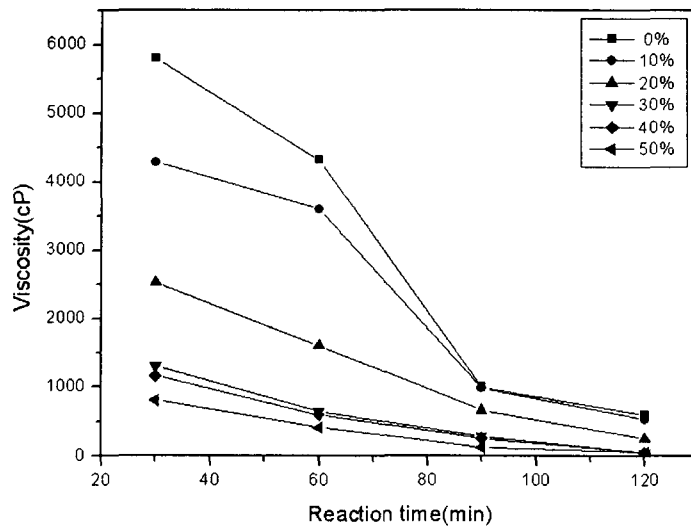


Figure 3. Plot of viscosity of recycled wax and reaction time with a variation of content of polyethylene wax.

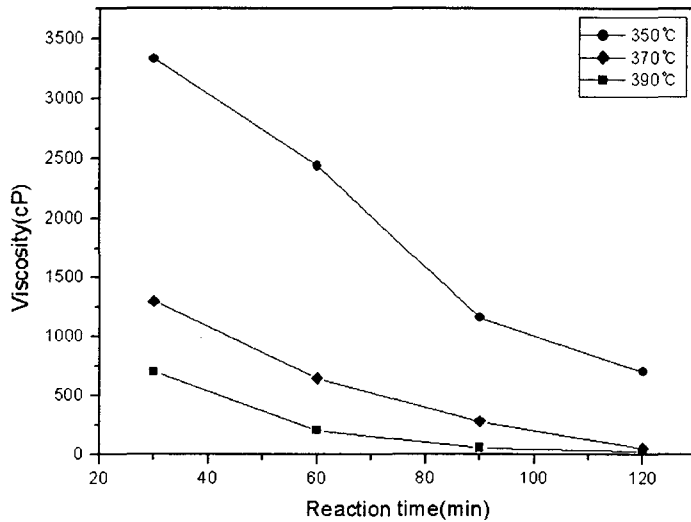


Figure 4. Effect of reaction temperature on the viscosity of recycled wax.

Figure 4에서 보는 바와 같이 고휘형왁스의 용융점도는 반응시간과 반응온도가 증가함에 따라 점차적으로 감소하는 경향을 보였으며 반응의 초기단계에서의 감소율은 반응의 후반에서 감소율보다 비교적 큰 값을 가짐을 알 수 있다. 특히 370°C 및 390°C에서의 용융점도변화를 살펴보면 30min 이하에서 비교적 빠른 열분해 반응이 일어났으며 60min 이상에서는 작은 감소율을 보여주고 있다. 한편 350°C에서의 반응은 90min까지는 급격한 변화를 일으키고 그 이상에서는 감소율이 작음을 알 수 있다. 이는 반응의 보다 빠른 단계에서는 분자량과 용융

점도를 감소시키는 주로 비휘발성 단편(fragment)이 생산되며, 늦은 단계동안에는 사슬절단이 지배적이어서 반응기내에 들어있는 반응물의 질량을 감소시키나 평균분자량 및 용융점도는 거의 변하지 않게 놓아두는 휘발성 단편들이 생성되기 때문으로 사료된다[3].

결론

본 연구에서는 겔보기 밀도가 비교적 작은 폐플라스틱 필름을 고흥왁스로 재활용하기 위해 열분해 방법으로 왁스를 제조하였고 그 특성을 규명한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

반응온도, 반응시간, 교반 속도가 증가할수록 고흥왁스의 용융점도 및 평균 분자량은 점차적으로 감소하였고, 용융점도의 경우 반응의 후반부에서는 서서히 감소하였으며 390℃ 90분 이상에서는 거의 0 cP 에 가까운 값을 보였다. 한편, 원료물질의 투입시 용융조에 들어가는 폴리에틸렌 왁스의 함량이 증가할수록 평균분자량 및 용융점도는 점차적으로 감소하였으며 평균분자량과 용융점도의 값을 고려해 볼 때 최적의 투입량과 반응시간은 각각 30wt% , 60~90min 임을 확인하였다. 이와 같은 결과를 종합하여 볼 때 본 실험에서는 반응온도, 반응시간, 폴리에틸렌 왁스의 투입함량을 조절함으로써 200~400cP의 용융점도 값을 가지며, 1000~5000 사이의 평균분자량을 가지는 고흥왁스를 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 2003년 공주대학교 자원재활용 신소재 연구 센터(RRC/NMR)의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

1. B. S. Son, Environment & Resources, **212**, 26, Korea Resources Recovery & Reutilization Corporation, Seoul (2001).
3. W. C. McCaffrey, M. R. Kamal & D. G. Cooper, Thermolysis of polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, **47**, 133 (1995).
4. W. C. McCaffrey, M. R. Kamal & D. G. Cooper, Tertiary recycling of polyethylene: mechanism of liquid production from polyethylene by thermolysis / reactive distillation, *Polymer Degradation and Stability*, **62**, 513 (1997).
5. H. Bockhorn, A. Hornung, Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **48**, 93 (1999)
6. J. Schirmer, J. S. Kim, E. Klemm, Catalytic degradation of polyethylene using thermal gravimetric and a cycled-spheres-reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **60**, 205 (2001).
7. Ranbir Bagri, Paul T. Williams, Catalytic pyrolysis of polyethylene, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **63**, 29 (2001).
8. K. H. Lee, D. H. Shin, Y. H. Seo, Continuous gas-phase reaction of the derived product from waste HDPE Pyrolysis on solid acid catalysts, *J. Korean Solid Wastes Engineering Society*, **19**(1), 11 (2002).