

폐목재를 이용한 폴리프로필렌의 열분해에서 생성된 생성물의 특성 연구

장헌주, 전현철, 이해평, 류경옥
한양대학교 화학공학과

Characterization of Product from Pyrolysis of Polypropylene using Waste Wood

Heon Joo Jang, Hyun Chul Jun, Hae Pyeong Lee, Kyong Ok Yoo
Department of Chemical Engineering, Hanyang University

서론

플라스틱, 바이오매스와 같은 생활폐기물의 처리로 인한 환경문제가 심각하게 제기되고 있다. 특히 우리나라는 끊임없는 경제발전을 추구하면서 지속적인 경제규모의 확대와 국민생활수준의 향상으로 에너지 수요의 증가와 함께 폐기물의 양도 또한 증가하는 추세이다. 대부분의 에너지 자원을 외국에 의존하고 있는 우리나라로서는 에너지의 다양화가 필요하며, 대체에너지의 개발이 절실한 실정이다. 주종 에너지원인 석유, 석탄, 원자력 및 천연가스를 대체할수 있는 에너지원으로는 태양에너지, 바이오에너지, 풍력 및 조력, 폐기물 에너지 등이며 국내에 부존되어 있는 대체에너지는 연간 총 수요의 0.28%에 지나지 않는다. 이들 가운데 폐기물은 상당한 에너지 포텐셜을 가지고 있으며, 현재 국내 대체에너지 이용량의 약 62.6%가 폐기물에너지가 차지하고 있다.[1]

폐기물성 바이오매스 자원(폐목재, 폐지, 축산폐수, 음식쓰레기 등)은 이용되지 않을 경우 폐기물로서 주변 수계나 토양을 오염시킬 수 있다. 이러한 바이오매스를 에너지로 이용하면 화석연료와는 달리 대기중의 CO₂를 증가시키지 않고 순환되기 때문에 에너지원으로 많은 장점을 가지고 있다. 바이오매스는 크게 cellulose, hemicellulose, lignin 으로 구성되어 있기 때문에 열분해 생성물 또한 복잡하고 다양하다. 바이오매스를 열분해하면 산, 알코올, 알데히드, 페놀등과 같은 액상성분인 Tar와 CO, H₂, CH₄로 구성된 기체와 고상성분인 char가 얻어진다.[2] 액체와 기체는 연료로 이용되고 char는 제철공정에서 코크스의 대용으로 사용되기도 한다.

PP(폴리프로필렌)는 6대 범용수지의 하나로써 프로필렌(propylene)분자가 입체적으로 규칙적인 배열을 한 결정성의 고분자 물질이기 때문에 융점이 높고 내열온도가 120~160℃이며, 내산성 및 내알칼리성이 우수할 뿐만 아니라 쉽게 연소하며, 원료가 저렴하기 때문에 공업적으로 가장 많이 사용된다.[3] PP의 열분해는 라디칼의 분자내부 전이에 의해 탄소-탄소 결합이 랜덤하게 분해되면서 진행된다.[4]

본 연구에서는 바이오매스 중에서 가장 비중이 크고 발생량이 풍부한 폐목재와 폴리프로필렌을 혼합 열분해하여 화학적 재활용 및 에너지 회수를 위한 분해 생성물의 특성을 비교 분석하였다. PP와 목재 혼합 열분해동안 PP분해가 시작될 때 목재는 탄화가 일어나는 점을 고찰하여 char의 PP 열분해에 대한 영향을 연구하였다.

실험

본 실험에 사용된 시료는 대림산업(주)에서 제조한 폴리프로필렌(PP251)과 폐목재를 사용하였다. char는 폐목재를 10℃/min으로 500℃까지 승온하여 40min동안 Holding시킨 후

에 남은 잔류물을 분쇄하여 사용하였다. 목재는 105°C의 진공 오븐에서 24hr동안 건조시켜 수분함량이 2% 이하가 되도록 하였다.

Shimadzu사의 TGA-50H를 이용하여 PP와 목재류 혼합물의 열적분해거동을 분석하였다. TGA실험은 질소분위기에서 heating rate는 10°C/min, Gas flow rate는 20ml/min로 실험하였다.

열분해 반응기는 석영관을 전열로에 수평으로 설치하였고 알루미늄 재질의 boat 형태의 cell에 시료를 담았으며 CA열전대를 cell 부근에 설치하여 온도를 측정하였다. PID제어기로 반응온도를 조절하였고 반응시 생성된 기체는 두 개의 Dry ice trap에 응축시켜 액상 생성물로 회수하였고 기상생성물은 Tedlar bag에 포집하여 회수하였다. 반응기내에 남아 있는 air를 purge하기 위해 100ml/min의 유속으로 질소를 20min동안 주입시킨 후 500°C까지 승온하였다. heating rate를 10, 50, 100°C/min으로 폴리프로필렌 대비 char와 목재의 무게비를 각각 0.5, 1, 2로 변화시키면서 열분해 실험을 하였다. 기상과 액상 생성물은 GC/MS (GC;Schmadzu GC-14A, MS;Schmadzu QP-5000)를 이용하여 정량 및 정성분석을 하였다.

결과 및 고찰

Fig.1은 순수 PP와 목재 그리고 PP와 목재 및 char 혼합물의 TG 그래프이다. PP는 300°C에서 반응이 시작되어 480°C부근까지 분해가 일어나지만 목재는 200°C에서 분해가 시작되어 PP의 분해가 시작되는 380°C부근에서 반응이 끝난 다음에 서서히 탄화과정이 일어난다. 목재나 char를 첨가했을 때 순수 PP나 목재보다 반응이 늦게 시작되지만 거의 동시에 끝난다. 따라서 목재 및 char가 PP의 분해속도를 촉진하는걸 알수가 있다. 목재를 첨가했을때는 2차 분해가 일어났고 잔류물이 상당히 감소하였다.

PP의 무게를 고정시키고 char 함량의 변화에 따른 생성물 수율의 변화를 나타낸 것이 Fig.2이다. PP 열분해보다 char를 혼합한 열분해에서 gas와 wax는 증가하였고 liquid는 감소하였다. 특히 PP 열분해시보다 PP와 char 혼합물 무게비가 1:2일 때 wax는 51.9%에서 87.2%로 증가하였으며 liquid는 43.4%에서 5.4%로 상당히 감소하였다. 이것은 char의 양이 증가할수록 PP의 해중합시 작용하는 free radical의 작용을 지연시켜 wax성분으로 유도되는 것으로 생각된다.

Fig.3은 PP와 목재 혼합물의 무게비를 1:1로 고정시킨 후 heating rate의 변화에 따른 기체생성물의 조성 분포이고 Fig.4는 PP 무게대비 목재의 함량 변화에 따른 기체생성물의 조성 분포이다. PP 열분해시 CH₄ 5.9%, CO₂ 1.4%로 가장 낮았고 C₃H₆가 31.3%로 가장 높았다. 목재 열분해시에는 CH₄가 11.5%이었지만 CO₂와 CO가 각각 16.8%, 54.5%로써 다량으로 배출되었다. 목재나 char를 첨가하거나 heating rate가 증가할수록 PP 단독 열분해보다 기상생성물중 CH₄의 양은 약간씩 증가하였다. CO의 양은 일정하였으나 CO₂는 1.4%에서 7.4~11.4%까지 증가하였다. 그러나 혼합물의 열분해에서 발생한 CO와 CO₂는 목재 열분해에서와 비교했을 때 절반 가까이 감소하였다.

Fig.5에 나와 있는 액상생성물의 조성을 비교하면 PP와 char 혼합물에서 탄소수 5~8인 화합물은 감소하였으나 탄소수가 9이상인 화합물은 증가를 하였다. 특히 탄소수가 5와 6인 화합물은 전혀 검출이 안되었다. PP의 해중합시 분자내부에서 free radical의 전이에 의한 C-C 사슬 절단이 char에 의해 억제됨으로써 반응이 충분히 일어나지 않았음을 알 수 있다. PP와 목재 혼합물의 열분해에서는 각각의 물질에서 생성된 액상생성물간의 화학적 상호작용이 없었음을 알 수 있다. 목재의 열분해에서 생성된 MeOH, Formaldehyde, Methyl formate가 함께 검출되었다.

결론

목재와 PP 혼합물의 열분해 결과 발생한 생성물의 변화와 char가 PP의 열분해에 작용하는 영향에 대한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. TG 측정결과 목재와 char를 각각 혼합한 PP 분해가 PP분해보다 낮은온도에서 분해가 일어나는 것으로 보아 목재나 char가 PP의 분해속도를 촉진하는 것을 확인할수 있었다.
2. PP와 char 혼합물의 열분해에서 분자내부의 free radical의 전이를 억제하거나 지연시킴으로써 wax의 생성이 증가하였고 저탄소수 탄화수소 화합물의 생성을 억제하였다.
3. PP와 목재 혼합물의 열분해에서 생성된 gas는 CH₄, C₂H₆, CO₂, CO가 주성분이며 그 중 CO와 CO₂는 목재 열분해에서 발생한 경우보다 상당히 감소하였다.
4. PP와 목재 혼합물의 열분해 결과 얻어진 oil성분은 알칸, 알켄, 디엔류 지방족 탄화수소 화합물이 대부분을 이루었고 2,4-Dimethyl-1-heptene(23.9%), 2-Methyl-1-pentene (4.9%), 7-Methyl-1-undecene(4.8%)이 주성분이었다.

참고문헌

1. 도갑수, 이근원 : Development of Derived Fuel from Wasted Wood and Polyethylene Film, 한국폐기물학회지 제 8권 1호 77~85(1991)
2. Robert J. Evans and Thomas A. Milne : Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass. 1. Fundamentals, Energy & Fuels Vol. 1, No. 2, 1987
3. 김태석 : 폴리프로필렌의 연소특성에 관한 연구, 석사학위논문, 한양대학교(1998)
4. M.T.Sousa Pessoa De Amorim, C. Comel and P. Vermande : Pyrolysis of Polypropylene, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 4(1982) 73-81
5. E. Jakab, G. Varhegyi, O. Faix : Thermal decomposition of Polypropylene in the presence of wood-derived materials, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 56(2000) 273-285
6. V.I Sharypov, N.Marin, N.G. Beregovtsova, S.V. Baryshnikov, B.N. Kuznetsov, V.L. Cebolla, J.V. Weber : Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part I :influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquids and gases, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 64(2002) 15-28

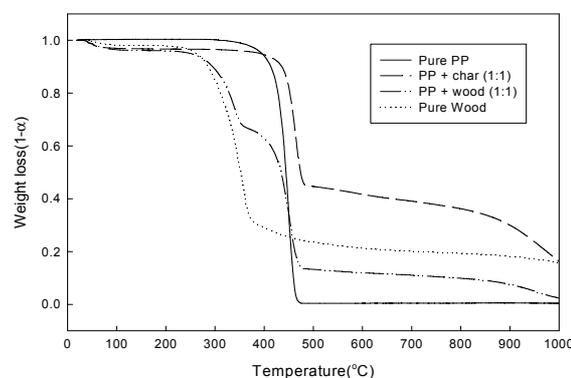


Fig. 1. TG curve of PP + char and PP + Wood with pure PP and Wood at the heating rate 10°C/min in nitrogen atmosphere.

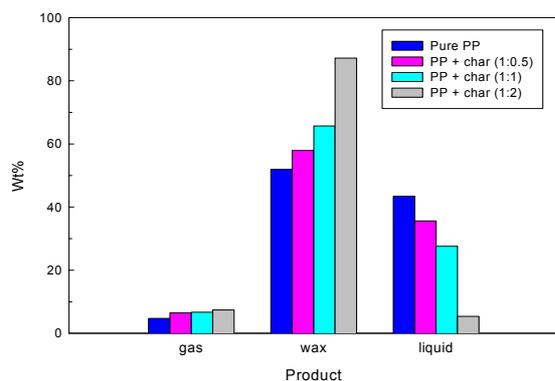


Fig. 2. Product yields from the pyrolysis of PP and PP + char mixtures with different char amount.

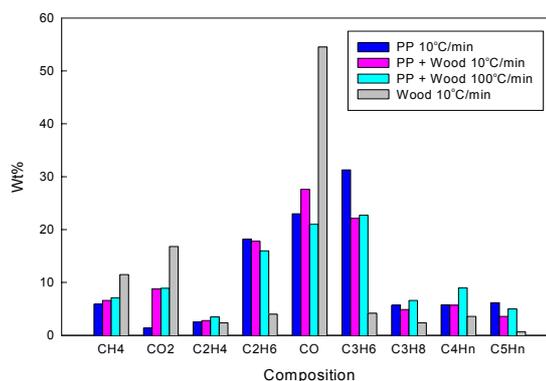


Fig. 3. Distribution of gas product from the pyrolysis of PP, Wood and PP + wood mixtures with change in heating rate.

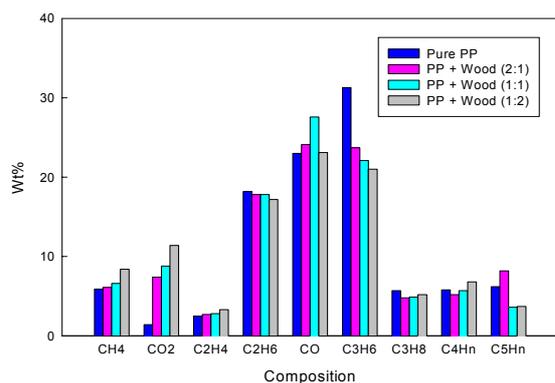


Fig. 4. Distribution of gas product from the pyrolysis of PP and PP + wood mixtures with change in wood amount.

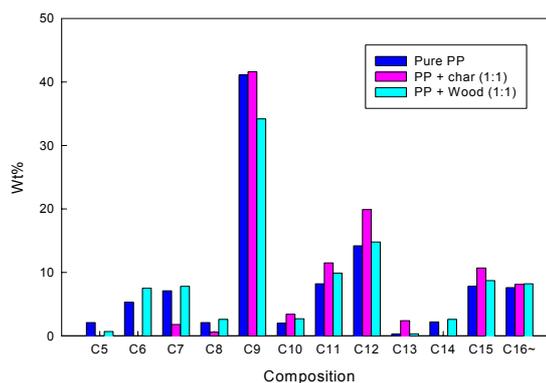


Fig. 5. Distribution of liquid product by carbon number for pyrolysis of pure PP and PP + char, PP + wood mixtures.