

통계적 실험계획법을 이용한 Polyurethane 열분해 생성물 재활용 최적화

임은정, 김성현^{1,*}

고려대학교 공과대학 환경시스템공학, ¹화공생명공학
(kimsh@korea.ac.kr*)

Optimization of recycling Polyurethane pyrolysis product using experimental design

Eun Jung Im, Sung-Hyun Kim^{1,*}

Dept. of Environ. System Eng., Korea University

¹Dept. of Chemical Eng., Korea University

(kimsh@korea.ac.kr*)

서론

열경화성수지는 전 세계적으로 총 플라스틱 수요의 약 20%를 차지하고 있으며 폴리우레탄(PU)은 우수한 기계적, 물리적 특성으로 인하여 열경화성수지의 50%의 수요를 가지고 있다. 고분자폐기물 열분해의 장점은 폐기물을 단량체 등 고가의 원료물질로 회수할 수 있으며, 최소한 고열량의 연료가스나 오일을 얻을 수 있다는 것이다. 또한 배기가스량이 적고 SOx, NOx, HCl 중금속 등을 포함한 유해가스 발생량이 적다. PU는 가장 많은 생산량과 내수량을 차지하는 열경화성수지로 화학적 재활용(chemical recycle)방법 중의 하나인 열분해 고품 생성물의 활성탄으로의 재활용가능성을 연구하였다. Esperanza 등은 TGA로 활성화에너지와 반응차수를 구하였고, PU foam의 700, 800°C 고온 열분해 실험을 통한 반응 특성을 연구와 열중량 분석으로 CO, CO₂와 HCN, 탄소화합물의 반응 특성을 분석하였지만 열분해 생성물 재활용에 관한 연구는 미흡하다[1,2].

본 연구에서는 표면반응분석법을 이용하여 실제 실험에서 다루지 못한 반응조건 외의 조건에서 고품 생성물의 최고 수율과 요오드 흡착력이 최대인 열분해 최적조건을 도출하였다[3].

이론

Box and Wilson(1951)에 의해 처음 제안된 이래로 여러 분야에서 폭넓게 응용되어왔으며, 공학시스템의 최적화를 위한 체계적인 분석시스템으로 널리 인식되고 있다. 반응표면분석은 여러 개의 설명변수가 복합적인 작용을 함으로써 어떤 반응변수에 영향을 주고 있을 때, 이러한 반응의 변화가 이루는 반응표면에 대한 통계적인 분석방법으로서 주로 최적공정조건을 찾는 데 이용된다. RSM은 변수들 간의 함수관계를 데이터로 추정하여 독립변수들 간의 값의 변화에 따라서 종속변수의 값이 어떻게 달라지는가를 예측함과 동시에 최적화 모형을 도출하고자 한다.

각 독립변수의 실험조건에 따른 반응변수의 값을 얻으면 이 값이 곧 반응표면을 형성하고 반응표면분석에서는 실험으로 얻은 반응표면을 적합한 최적반응을 주는 독립변수들의 최적조건을 찾는 것이 일차적인 목적이다.

분석에 포함된 여러 개의 설명변수의 변화에 따른 반응변수의 변화가 만드는 반응표면에 대한 통계적 추정과 검정을 실시하게 되는데 보통 반응변수와 설명변수들 간의 관계를 일차 또는 이차 다항식 회귀모형으로 나타내게 된다. 일반적으로 반응표면분석에서 많이 사용되는 이차회귀모형은 다음과 식(1)과 같이 나타낸다.

$$Y = B_0 + \sum_{i=1}^k B_i X_i + B_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

실험

열분해 실험에서 고려될 수 있는 변수로는 승온속도와 온도, 열분해시간, 시료의 크기는 물론 촉매 등을 들 수 있다. 이들 변수 가운데 대표적인 요인인 온도와 승온속도, 열분해시간을 변화시켜 실험하였다. 열분해 실험으로부터 factor level의 온도는 350℃를 기준으로 ±50℃의 온도범위로 설정하였다.

실험계획에 있어 시간은 10분, 20분, 30분으로 10분 간격으로 하였으며 승온 속도의 조건은 3℃/min이하에서는 생성물 수율에 영향을 미치지 않았으며 20℃/min 이상에서는 반응이 완전히 진행되지 않고 반고체 상태로 생성되었기 때문에 5℃/min를 기준으로 ±5℃/min으로 정하였다(Table 1). Factor가 3개, 3-level로 하는 경우 3³으로 27회의 실험 데이터가 필요하지만 CCD의 경우 17회 실험으로 최적 조건을 구할 수 있을 뿐 아니라 정해진 조건인 온도 300, 350, 400℃, 승온속도 5, 10, 15℃/min, 열분해 시간 10, 20, 30분에 대한 최적 수율의 반응조건 외의 온도와 승온속도, 시간에서의 고체 수율과 오오드가를 만족시키는 최적 반응 조건을 알 수 있다.

실험설계는 다음 Table 2에 나타내었다. 온도, 승온속도, 시간의 3³ 요인배치법(3인자 3수준)을 적용하였다. 각 인자의 처리수준은 Table 3과 같다. 처음 8번의 실험은 2^k인 실험표를 그대로 사용하였고, 0,0,0은 중심점으로서 중심점의 수는 제한 없이 1개 이상이면 된다. 나머지 실험은 축점을 뜻하는데 축점의 수는 2k 개 이고 중심합성계획법을 이용하여식 $N = 2^k + 2k + n_0$ 에 의해 총 17회의 실험을 수행하였다. 1은 설계변수의 최대값, -1은 최소값이다. 실험계획법에 의하여 각 조건을 변화시켜가며 열분해 실험을 수행하였다.

결과 및 고찰

고형생성물 수율에 영향을 미치는 인자인 온도와 승온속도, 열분해 시간이 유의확률을 만족하여 모두 유의한 인자로 판명되었다. 변수 가운데 온도가 요오드가와 고체수율에 가장 민감한 인자로 판명되었고 최대 고형생성물 수율 열분해 조건은 온도 300℃, 승온속도 12℃/min, 열분해 시간 4분이고(Fig. 1), 최고 요오드가 조건은 온도 350℃, 승온속도 10℃/min(Fig. 2), 열분해 시간 4분이다. 325mesh 건조시료 약 0.5 g을 1mg까지 정확히 달아 요오드 흡착력을 측정(KSM 1802-1985)한 mg/571g로 본 연구에서는 폐고분자 재활용가능성에 비중을 두어 최적 요오드가 조건을 최적으로 선정하였다. 이 조건으로 열분해 실험을 수행한 결과 17회의 실험조건 결과보다 요오드가가 584mg/g으로 13mg/g

향상되었다. 이는 3급 상용 활성탄의 요오드가인 800mg/g에 가까운 수치로 폐플라스틱의 열분해 고형생성물의 재활용가능성을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- [1] Font R., Fullana A., 2001. Pyrolysis study of polyurethane. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 58-59, 63-77.
- [2] Esperanza, M.M., Garcı́a, A.N., 1999. Pyrolysis of varnish wastes based on a polyurethane. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 52, 151-166.
- [3] Zaragoza, R., Barna, L., 1998. Experimental design approach for the optimization of supercritical-uid extraction of pyralene and aldrin in soil matrix. Waste Management 18, 117-123.

Table 1. Factor and level of experimental

factor	level
temperature(°C)	300, 350, 400
heating rate(°C/min)	5, 10, 15
pyrolysis time(min)	10, 20, 30

Table 2. Experimental table for k=3

Run	Uncoded			Coded			Responses	
	x1	x2	x3	x1	x2	x3	y1	y2
Factorial Portion	300	5	10	-1	-1	-1	12.4	462
	400	5	10	1	-1	-1	9.4	522
	300	15	10	-1	1	-1	12.9	431
	400	15	10	-1	1	1	10.6	431
	300	5	30	-1	-1	1	13.8	471
	400	5	30	1	-1	1	6.31	522
	300	15	30	-1	1	1	13.4	431
	400	15	30	1	1	1	4.27	431
Axial Portion	265	10	20	-1.682	0	0	13	152
	434	10	20	1.682	0	0	3.34	301
	350	1.59	20	0	-1.682	0	11.2	431
	350	18.41	20	0	1.682	0	11	543
	350	10	3.18	0	0	-1.682	13.1	571
Center Portion	350	10	36.82	0	0	1.682	12.5	501
	350	10	20	0	0	0	12	571
	350	10	20	0	0	0	12.3	563
	350	10	20	0	0	0	10.9	543

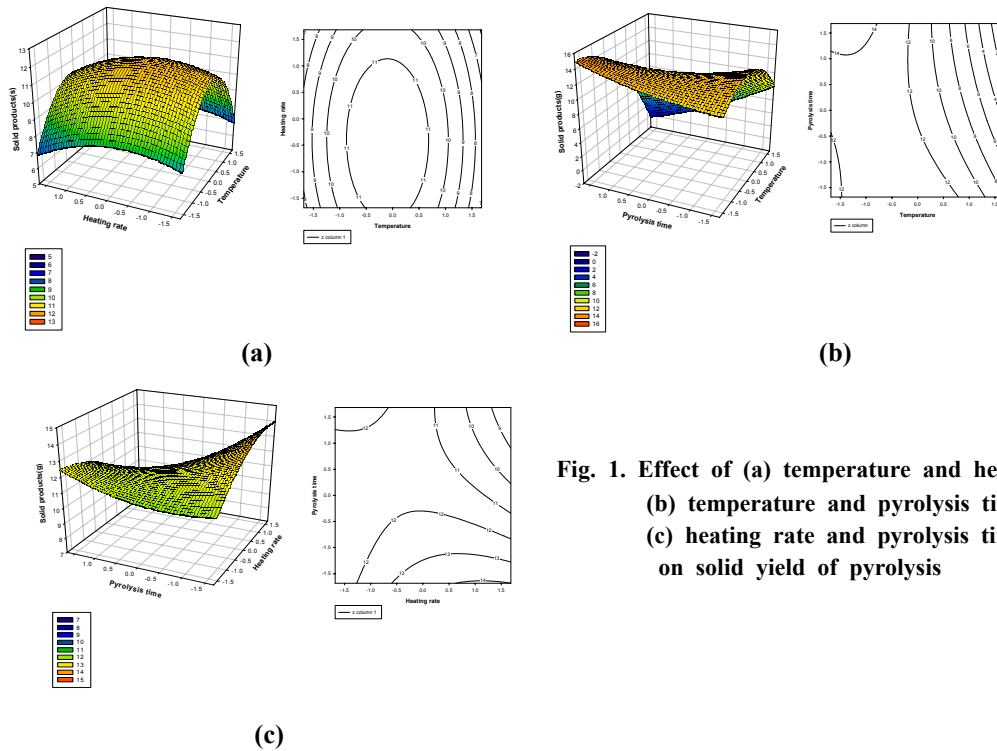


Fig. 1. Effect of (a) temperature and heating rate (b) temperature and pyrolysis time (c) heating rate and pyrolysis time on solid yield of pyrolysis

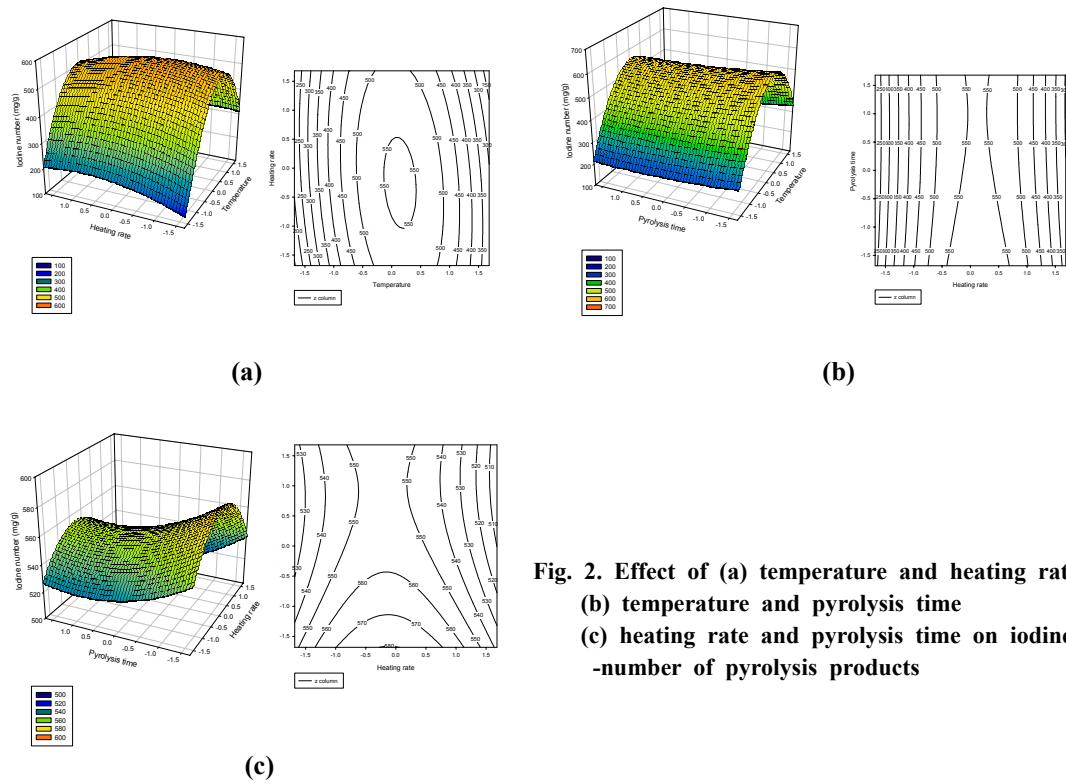


Fig. 2. Effect of (a) temperature and heating rate (b) temperature and pyrolysis time (c) heating rate and pyrolysis time on iodine-number of pyrolysis products