

통계적 실험계획법을 이용한 Polyurethane 열분해 생성물 재활용 최적화

임은정, 김성현^{1*}

고려대학교 공과대학 환경시스템공학협동, ¹화공생명공학

(kimsh@korea.ac.kr*)

Optimization of Products of Polyurethane Pyrolysis Process Using Statistical Design Experiments

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

Dept. of Environ. System Eng., Korea University

¹Dept. of Chem. and Bio. Eng., Korea University

(kimsh@korea.ac.kr*)

서론

열경화성수지는 전 세계적으로 총 플라스틱 수요의 약 20%를 차지하고 있으며 그 중에서 Polyurethane(PU)은 우수한 기계적, 물리적 특성으로 인하여 열경화성수지의 50%의 수요를 가지고 있다. 하지만 플라스틱은 자연 상태에서 분해되지 않아 매립이 어렵고, 유해가스 발생 등으로 소각처리 또한 많은 문제가 뒤따른다. 이 때문에 PU를 친환경적으로 처리, 재생하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. PU 재활용 방법으로는 단순, 복합, 용융재생, 용해, 과쇄 등을 통하여 다시 각종 제품의 원료로 사용하는 material recycle 방법과 다양한 열 중합을 통하여 PU를 그 원료인 폴리올로 환원시키는 chemical recycle 방법, 소각을 통한 에너지원으로 이용하는 thermal recovery 세 가지 방법이 있다. 특히 플라스틱을 분해하여 고열량의 연료가스나 오일을 얻을 수 있는 chemical recycle 방법 중의 하나인 열분해 처리에 대한 많은 연구가 진행 중이다. 고분자폐기물 열분해는 배기가스량이 적고 SOx, NOx, HCl, 중금속 등을 포함한 유해가스 발생량이 적은 장점이 있다. Grittner 등은 700, 800°C 고온 열분해 실험을 통하여 반응 특성을 연구하였고[1], Rotival 등은 열중량 분석으로 CO, CO₂와 HCN, 탄소화합물의 반응 특성을 분석하였다[2]. 그리고 Esperanza 등은 TGA로 활성화 에너지와 반응차수를 구하였고[3] Font 등은 열분해 반응 메커니즘을 제시하였지만 열분해 생성물 재활용에 관한 연구는 미비하다. 본 연구에서는 표면반응분석법을 이용하여 고품질 생성물의 최고 수율과 요오드 흡착력이 최대인 열분해 조건을 도출하였다.

이론

반응표면분석(Response Surface Methodology: RSM)은 변수들 간의 함수관계를 데이터로 추정하여 독립변수들 간의 값의 변화에 따라서 종속변수의 값이 어떻게 달라지는가를 예측함과 동시에 최적화 모형을 도출하는 통계적 기법으로 Box and Wilson(1951)에 의해 처음 제안된 이래로 여러 분야에서 폭넓게 응용되어왔으며, 공학시스템의 최적화를 위한 체계적인 분석시스템으로 널리 인식되고 있다. RSM은 여러 개의 설명변수가 복합적인 작용을 함으로써 어떤 반응변수에 영향을 주고 있을 때, 이러한 반응의 변화가 이루는 반응표면에 대한 실험계획법으로 주로 최적공정조건을 찾는 데 이용된다[4].

분석에 포함된 여러 개의 설명변수 혹은 공중변수의 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 식(1)과 같이 나타낸다[5].

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

여기서 Y는 예측된 반응 값이고, 본 실험에서는 반응변수에 대한 종속변수가 3개 이므로, k=3을 대입하면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$Y = B_0 + B_1 X_1 + B_2 X_2 + B_3 X_3 + B_{12} X_1 X_2 + B_{13} X_1 X_3 + B_{23} X_2 X_3 + B_{11} X_1^2 + B_{22} X_2^2 + B_{33} X_3^2 \quad (2)$$

여기서 Y는 예측된 반응 값이고 X₁, X₂, X₃은 입력변수이다. B₀는 상수, B₁, B₂, B₃은 선형계수, B₁₂, B₁₃, B₂₃은 상호관계 계수, B₁₁, B₂₂, B₃₃은 2차 함수(Quadratic) 계수이다. 이러한 다중회귀 방정식 계수들의 예측과 실험으로부터 산출된 결과의 회귀분석에는 SAS 10.0 software를 사용하였다. 열분해 실험으로부터 factor level 온도 350°C, 400°C, 450°C, 시간 10분, 20분, 30분, heating rate는 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min으로 정하였다. 온도, heating rate, 시간의 3³ 요인배치법(3인자 3수준)을 적용하였다.

실험

단열재로 사용되는 경질의 PUh(HS-209)를 이용하여 열분해 및 요오드 흡착 실험을 통하여 고체 생성물 분석 실험을 수행하였다. 실험에 사용한 반응기는 회분식 반응기(batch reactor)로 질소를 연속적으로 주입할 수 있다. 부피가 1,000ml인 열분해 반응기에 PU를 20g 투입하고 질소 가스를 유량 100ml/min으로 흘려주어 반응기내에 있는 공기를 완전히 제거시킨다. 열분해가 진행된 후 반응기 온도가 실온으로 냉각되면 반응기 전체 무게에서 잔류 고형생성물 무게와 생성오일의 무게를 측정 후 그 차로 가스량을 계산하였다.

결과 및 토론

고형생성물 수율에 영향을 미치는 인자인 온도와 승온속도, 열분해 시간이 유의확률 0.00001을 만족하여 모두 유의한 인자로 판명되었다. 가열속도가 증가할수록 전체적으로 회수되는 생성 오일은 감소하고 고형 생성물의 수율은 증가하는데 이는 시료 내부의 열전달 시간이 짧아짐에 따라 액상오일의 전환율이 낮아지기 때문이다. 그리고 온도가 증가할수록 고체 생성물의 수율은 감소하고 액체 생성물은 증가하는 경향을 보였으며 열분해 시간에 따른 생성물 수율은 전체적으로 큰 변화를 보이지 않으나 열분해 시간을 길게 할수록 고형생성물이 감소하는 경향과 기상생성물의 증가를 확인할 수 있다.

중심합성계획법(Central composite Designs: CCD)결과 최대 고형생성물 수율 열분해와 요오드가(KSM 1802-1985) 최적 조건은 온도 360°C, 승온속도 13°C/min, 열분해 시간 20분(Fig. 1, 2)으로 나타났다. 본 연구에서는 폐고분자 재활용가능성에 비중을 두어 최적 요오드가 조건을 최적으로 선정하였다. 이 조건으로 열분해 실험을 수행한 결과 17회의 실험 조건 결과보다 요오드흡착력이 780mg/g으로 1.1배 향상되었다.

감사

본 연구는 한국생산기술연구원 청정생산기술사업의 연구지원에 의해 수행되었습니다. 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

- [1] N. Grittner, W. Kaminsky, G. Obst, J. Anal. Pyrol. 25, 293-299, (1993)
- [2] C. Rotival, E. Renacco, C. Arfi, A.M. Pauli, J. Pastor, J. Thermal Anal. 41, 1519-1527, (1994)
- [3] M.M. Esperanza, A.N. Garcia, R. Font, J.A. Conesa, J. of Analytical and Applied Pyrolysis, 52, 151-166, (1999)
- [4] G. E. Box, K. B. Wilson, "On the Experimental Attainment of Optimum Conditions", Journal of the Royal Statistical Society, Ser. B, Vol. 13, 1-45, (1951)
- [5] R. H. Myers, "Response Surface Methodology-Current Status and Future Directions", Journal of Quality Technology, Vol. 31, 30-44, (1999)

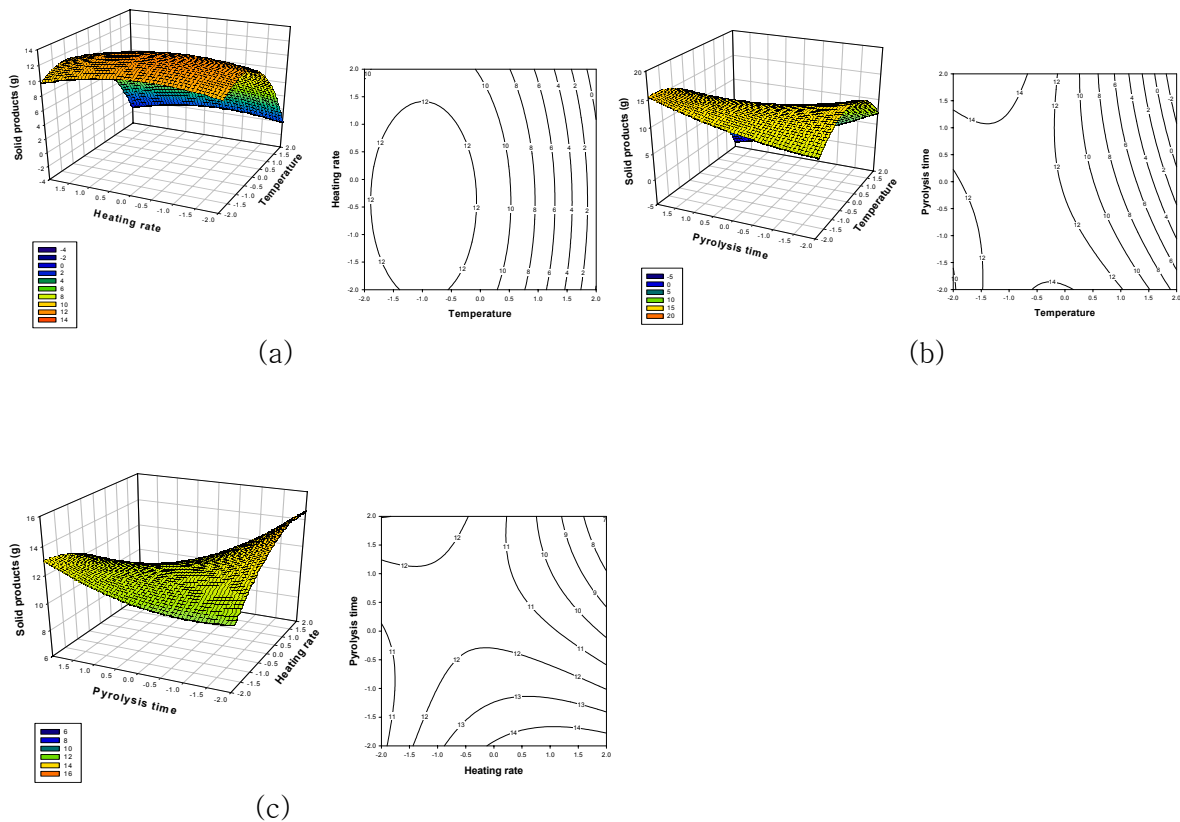


Fig. 1. Effect of (a)temperature and heating rate (b) temperature and pyrolysis (c)heating rate and pyrolysis time on solid products.

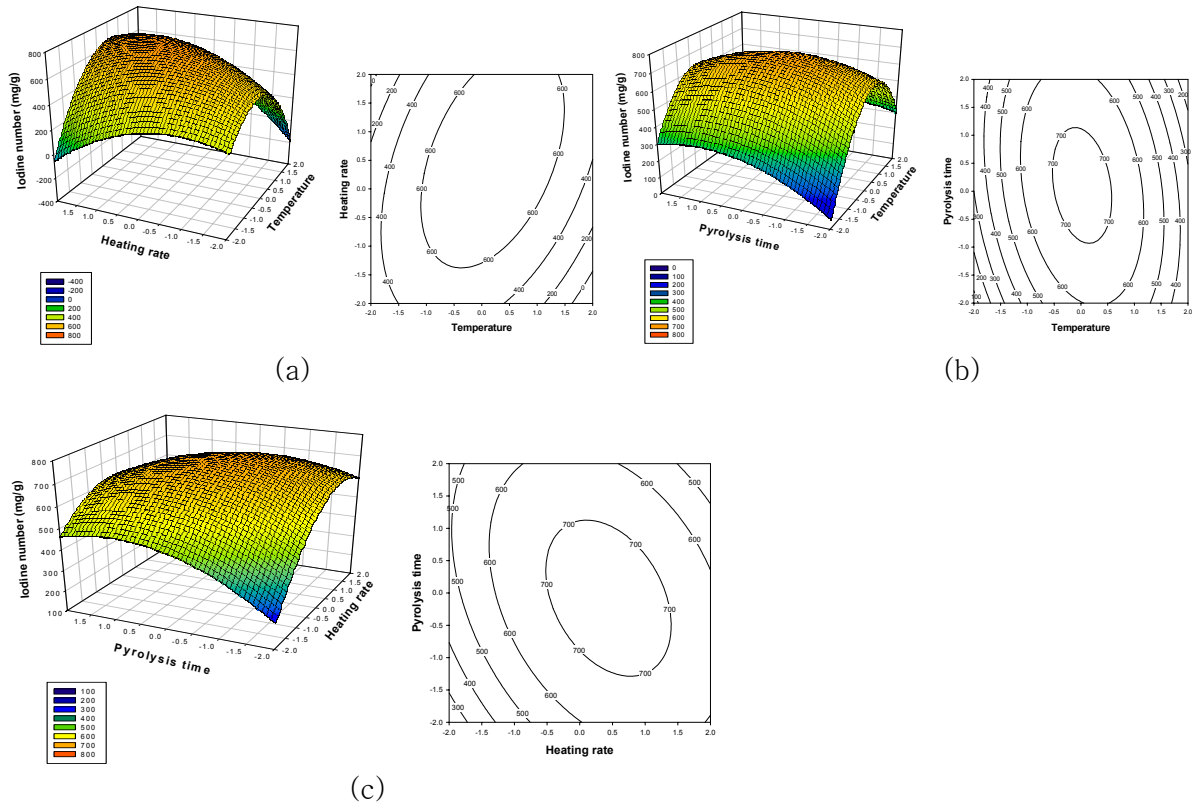


Fig. 2. Effect of (a)temperature and heating rate (b) temperature and pyrolysis (c)heating rate and pyrolysis time on iodine number.