

파수지의 실험적인 열분해특성에 대한 분자동력학적해석

신미경, 정유철

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《폐설물과 도시오물을 원료로 다시 재생하여 생산에 리용하는데 깊은 관심을 돌려야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제22권 313페이지)

파수지의 열분해특성을 잘 아는것은 생활과정에 나오는 파수지를 처리하여 환경오염 문제를 해결하는것과 함께 긴장한 원료, 연료문제를 푸는데서 중요한 문제로 나선다. 이로 부터 파수지의 종류에 따르는 열분해특성을 밝히기 위한 실험적연구[2]들이 많이 진행되었으나 그 과정을 구체적으로 해석하지 못하고있다.

이 논문에서는 파수지의 기본성분인 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리스티롤(PS)과 그것들의 혼합계에 대한 열분해과정을 분자동력학법으로 모의하고 그로부터 파수지의 열분해특성을 해석하였다.

1. 파수지의 열분해과정에 대한 모의방법

흔히 생활과정에 나오는 파수지에는 PE, PP, PS가 많은 몃을 차지하고있다.[4] 파수지 속에 들어있는 이 세가지 고분자중합물들이 열분해과정에 어떤 생성물들이 나오는가 하는 것을 실험적인 방법으로 확정하기는 어렵다. 이러한 결과를 얻자면 분자동력학법과 같은 계산화학적방법에 의거하여야 한다.

분자동력학법을 리용한 파수지열분해과정의 모의방법은 다음과 같다.

열분해과정모의를 위한 수지의 구조모형화 PE, PP, PS의 개별적인 수지고분자들의 초기모형구성에는 Materials Studio(Accelrys) 8.0의 자료기지에 들어있는 구조들이 리용되였다. 이 초기의 수지모형들(PE모형, PP모형, PS모형으로 약함)에는 각각 1 199, 1 202, 1 122개의 원자들이 포함되어있다.

파수지에 대한 초기모형은 선행연구[2]에 따라 질량비가 각각 PE : PP : PS=32 : 47 : 21과 PE : PP : PS=15 : 60 : 25가 되도록 구성하였다. 이때 이 두 파수지모형(Mix1모형과 Mix2모형으로 약함)에는 각각 1 200, 1 199개의 원자들이 포함되어있다.

3개의 수지모형과 두 파수지모형의 최적구조는 Materials Studio(Accelrys) 8.0의 분자계산프로그램 Focite에서 Dreiding힘마당[3]을 리용하여 구조최적화 및 모의소둔, 298K과 0.1MPa에서의 평형화[1]를 통하여 얻었다.

수지 및 파수지의 최적구조모형들을 그림 1에 보여주었다.

이 최적화된 구조모형들의 밀도를 보면 PE모형은 0.912g/cm^3 , PP모형은 0.916g/cm^3 , PS모형은 1.083g/cm^3 , Mix1모형은 0.924g/cm^3 , Mix2모형은 0.927g/cm^3 로서 매 수지들의 실지밀도[4]와 잘 부합된다.

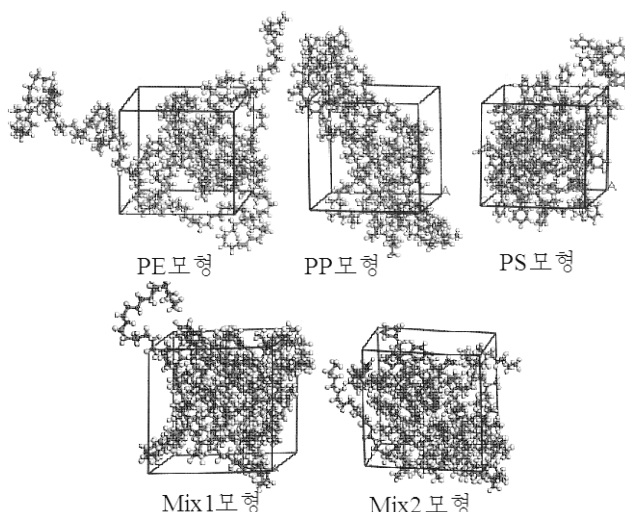


그림 1. 수지 및 파수지의 최적구조모형들

수지열분해과정의 모의방법 수지열분해과정 모의에는 GULP의 ReaxFF반응힘마당[5]을 리용하였다. 모의조건으로서 평형화시간 1.2ps, 모의시간 20ps, 모의시간간격 0.2fs, NVT집합으로 설정하였다. 주어진 온도에서 1개의 모형에 대한 열분해과정을 모의하는데는 Intel Core i7-3370/3.40GHz/8GB의 성능을 가진 컴퓨터로 8개 병렬계산을 진행할 때 대략 8h가 걸렸다.

모의결과로서 주어진 온도와 압력에서 열분해된 구조가 얻어진다. 실례로 각이한 온도에서 Mix2모형의 열분해된 구조를 그림 2에 주었다.

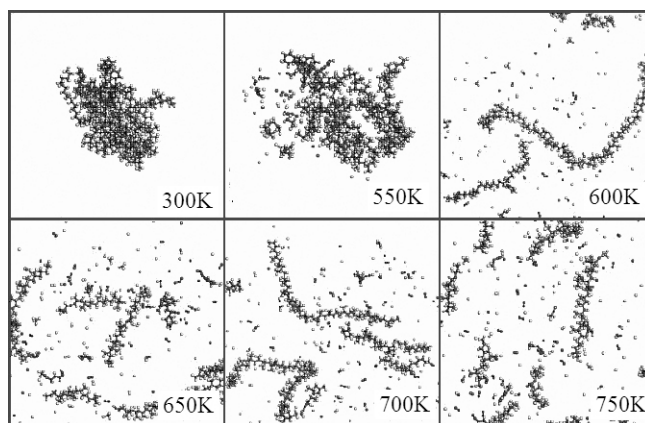


그림 2. 각이한 온도에서 Mix2모형의 열분해된 구조

모의결과로 얻어진 계의 구조를 해석하면 열분해생성물들의 구조와 그 분포를 얻을수 있다. 또한 열분해되어 생긴 분자조각들을 탄소수에 따라 기체, 액체, 고체로 분류할수 있다. 즉 선행연구[5]에서와 마찬가지로 탄소수가 5보다 작은 분자조각들은 기체(열분해가스)로, 5~40인것들은 액체타르로, 40보다 큰것들은 고체(재)로 본다.

2. 파수지열분해특성의 해석

선행연구[2]에서 발표된 열분해온도에 따르는 액체의 생성률에 대한 실험결과를 그림 3에 주었다.

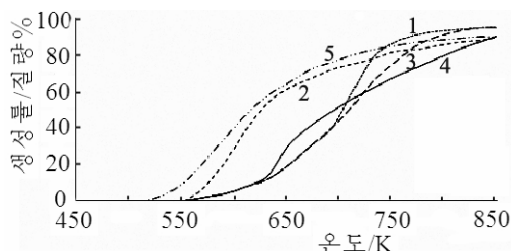


그림 3. 열분해온도에 따르는 액체의 생성률에 대한 실험결과
1—PE, 2—PP, 3—PS, 4—Mix1, 5—Mix2

그림 3에서 보는바와 같이 수지들은 550K부터 액체가 얼어지기 시작하였는데 PP에서 더 현저하였다. 한편 파수지에서 Mix2는 520K부터 액체가 생기기 시작하였고 Mix1은 PE나 PS와 같은 거동을 보이다가 625K부터 더 많은 액체를 생성하였다. 이로부터 온도를 300K부터 750K까지 50K 간격으로 변화시키면서 모의를 진행하였다.

앞에서 설명한 방법으로 열분해과정을 모의하여 얻어진 각이한 수지모형들에 대한 해석결과는 다음과 같다.

① 열분해생성물의 종류와 분포

먼저 각이한 온도에서 열분해되어 생성된 분자조각들의 종류와 분포를 해석하였다.

표 1에 700K에서 열분해된 매 모형들의 분자조각들을 해석한 결과를 주었다.

표 1. 700K에서 열분해된 매 모형들의 분자조각들을 해석한 결과(질량%)

상태 구분	PE모형	PP모형	PS모형	Mix1모형	Mix2모형
기체	C ₂ H ₃ , C ₂ H ₂ , ·C ₂ H, C ₂ , ·CH ₂ , ·CH, C, H ₂ , ·H	C ₃ H ₆ , C ₃ H ₅ , C ₃ H ₄ , C ₂ H ₄ , ·C ₂ H, C ₂ , CH ₄ , C, H ₃ , CH ₂ , CH, H ₂ , ·H	C ₄ H ₂ , C ₃ H, C ₂ H ₂ , ·C ₂ H, C ₂ , CH ₄ , ·CH ₂ , C, CH, H ₂ , ·H	C ₄ H ₆ , C ₄ , C ₃ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , ·C ₂ H, C ₂ , CH ₄ , CH ₃ , C, ·CH ₂ , CH, H ₂ , H	C ₄ H ₃ , C ₄ , ·C ₃ H ₄ , C ₃ H ₃ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₂ , ·C ₂ H, C ₂ , CH ₄ , CH, CH ₃ , CH ₂ , C, H ₂ , ·H
	17.62	16.35	13.88	15.47	20.61
	C ₅ H ₁₀ , C ₅ H ₉ , C ₅ H ₇ , C ₇ H ₄ , C ₇ H ₁₃ , C ₁₅ H ₂₇ , C ₁₆ H ₂₆ , C ₁₇ H ₃₀ , C ₁₈ H ₂₈ , C ₁₉ H ₃₇ , C ₂₂ H ₄₄ , C ₂₄ H ₃₈ , C ₂₄ H ₄₇ , C ₂₈ H ₅₃ , C ₂₈ H ₅₄ , C ₃₇ H ₇₃	C ₂₆ H ₅₃ , C ₁₈ H ₃₅ , C ₁₇ H ₃₁ , C ₁₆ H ₃₁ , C ₁₃ H ₂₆ , C ₇ H ₁₀ , C ₅ H ₈ , C ₅ H ₃	C ₃₉ H ₄₄ , C ₃₃ H ₃₅ , C ₂₃ H ₂₂ , C ₁₉ H ₁₄ , C ₁₀ H ₅ , C ₈ H ₉ , C ₈ H ₈ , C ₈ H ₆ , C ₇ H ₇ , C ₇ H ₅ , C ₆ H ₆ , ·C ₆ H ₅ , ·C ₆ H ₄ , C ₅ H ₁₁	C ₃₂ H ₃₄ , C ₂₂ H ₄₁ , C ₂₄ H ₁₂ , C ₂₁ H ₃₅ , C ₂₀ H ₃₅ , C ₁₇ H ₃₀ , C ₁₄ H ₂₈ , C ₁₅ H ₁₄ , C ₁₁ H ₁₇ , C ₉ H ₁₅ , C ₈ H ₁₆ , C ₈ H ₁₃ , C ₆ H ₁₂ , C ₆ H ₆ , C ₅ H ₁₂ , C ₅ H ₉	C ₃₅ H ₆₈ , C ₂₂ H ₄₅ , C ₂₀ H ₃₉ , C ₁₉ H ₃₈ , C ₁₃ H ₂₁ , C ₁₂ H ₂₁ , C ₁₀ H ₆ , C ₉ H ₁₀ , C ₈ H ₁₆ , C ₇ H ₁₅ , C ₇ H ₁₃ , C ₆ H ₆
액체	31.36	57.03	32.41	45.12	55.23
고체	C ₅₂ H ₁₀₂ , C ₄₃ H ₇₇	C ₈₈ H ₁₇₂ , C ₄₈ H ₉₅ , C ₄₇ H ₉₀	C ₆₆ H ₆₃ , C ₆₂ H ₆₁ , C ₅₀ H ₅₅ , C ₄₀ H ₄₀	C ₆₉ H ₁₃₉ , C ₅₃ H ₁₀₄	C ₁₀₁ H ₁₉₆ , C ₄₈ H ₉₅
	51.02	26.62	53.71	39.51	24.16

표 1에서 보는바와 같이 열분해과정에 생기는 분자조각들중에는 결합이 분해되어 생긴 라디칼들뿐아니라 라디칼들이 호상결합하여 생긴 분자들도 존재하였다. H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_3H_{10} , C_6H_6 등과 같은 분자들은 2%이하로 존재하였으며 $\cdot H$, $\cdot CH$, $\cdot CH_2$, $\cdot C_2H$, $\cdot C_2H_2$, $\cdot C_2H_3$, $\cdot C_3H_4$, $\cdot C_6H_4$, $\cdot C_6H_5$ 등과 같은 라디칼들은 10~20%로서 많은 비중을 차지하였다. 또한 분자조각들중에는 C, C_2 , C_3 등과 같이 순수 탄소로만 이루어진것들도 존재하였는데 그중 C_2 이 6%정도, C가 1%정도였으며 다른것들은 0.2%미만이였다.

탄소수가 큰 분자조각들은 대체로 고분자사슬의 중간에서 끊어져 생긴것이였지만 PS가 포함된 모형들의 분자조각들중에는 고리가 끊어져 생겨난것이 없었다.

② 파수지에서의 열분해과정

표 2에 매 수치모형들에 대한 열분해생성물의 분포를 주었다.

표 2의 결과는 그림 3에서 보여준 온도에 따르는 액체생성물의 변화를 비교적 잘 반영하고있다.

표 2에서 보는바와 같이 PP와 Mix2모형은 500K부터, 그외 다른 모형들은 550K부터 분해되기 시작하였다.

표 2. 매 수치모형들에 대한 열분해생성물의 분포(질량%)

온도 /K	PE모형			PP모형			PS모형			Mix1 모형			Mix2모형		
	기	액	고	기	액	고	기	액	고	기	액	고	기	액	고
300	0.0	0.0	100	0.0	0.0	100	0.0	0.0	100	0.0	0.0	100	0.0	0.0	100
450	0.0	0.0	100	0.0	0.0	100	0.0	0.0	100	0.0	0.0	100	0.0	0.0	100
500	0.0	0.0	100	1.6	0.0	98.4	0.0	0.0	100	0.0	0.0	100	0.5	0.0	99.5
550	2.2	0.0	97.8	3.8	0.0	96.2	1.3	0.0	98.7	1.0	0.0	99.0	7.9	8.0	92.1
600	6.6	3.1	90.3	6.5	17.4	76.0	2.5	3.2	94.2	2.6	3.7	93.8	12.7	12.5	78.8
650	11.9	15.7	72.4	10.9	43.6	45.5	8.8	16.2	75.0	8.7	28.5	62.8	18.0	29.7	52.3
700	17.6	31.4	51.0	16.4	57.1	26.6	13.9	32.4	53.7	15.4	45.1	39.5	20.6	55.2	24.2
750	21.2	68.2	10.7	20.7	65.0	14.3	22.7	61.6	15.7	24.1	62.6	13.3	23.8	64.5	11.7

모든 모형들에서 열분해가 시작되기 전까지는 고분자사슬이 그것에 속한 원자들의 위치를 변화시키면서 부단히 류동하였다. 그러다가 분해가 시작되는 첫 온도구간에서 고분자사슬말단에 있는 수소들이 먼저 떨어져나갔으며 온도가 올라가면서 탄소사이의 결합들이 끊어졌다. 그림 2에서 보는바와 같이 초기에는 사슬말단에 있는 탄소사이의 결합이 끊어진 결과 탄소수가 작은 분자조각들이 나타났지만 온도가 올라감에 따라 점차 사슬의 중간부분에서도 탄소사이의 결합이 분해되어 탄소수가 큰 분자조각들이 나타났다. 따라서 기체가 먼저 생성되고 50~100K 지나서 액체가 생성되였다.

PP는 500K부터 열분해가 시작되어 인차 고분자사슬의 말단부위들이 떨어져나가면서 보다 많은 액체를 생성하였지만 PE나 PS에서는 그 과정이 보다 느리게 진행되였다.

모의결과에서는 실험결과와 일련의 차이도 나타났다.

모의결과로부터 얻어진 기체의 생성물은 실험결과보다 항상 10%정도 더 많았다. 이것은 실험에서 생성된 기체의 일부가 빠져나가 측정값에 반영되지 않은것과 관련된다고 볼 수 있다. 또한 실험결과에는 Mix2의 열분해결과로 얻어진 액체의 생성물이 PP보다 항상 높

은것으로 나타났지만 모의결과에서는 PP와 PE(또는 PS)사이에 있었다. 이것은 Mix1이나 Mix2가 PE, PP, PS의 혼합물이라는것을 고려할 때 PP와 PE의 생성물사이에 놓인다는것을 알수 있다. 결국 PP가 많고 PE가 적은 Mix2는 Mix1보다 더 많은 액체를 생성하게 되며 따라서 낮은 온도의 열분해에서 보다 많은 액체생성물을 얻자면 PP의 함량을 높여야 한다는 결론을 얻을수 있다.

맺 는 말

수지 및 파수지의 열분해과정을 ReaxFF힘마당을 리용한 분자동력학법으로 모의하는 절차를 밝혔으며 PE, PP, PS모형들과 그것들을 각이한 혼합비로 섞은 파수지모형들에 대한 열분해과정을 모의하고 실험적으로 얻어진 파수지의 열분해특성을 해석하였다.

참 고 문 헌

- [1] 정유철; 계산화학, 김일성종합대학출판사, 157~163, 주체106(2017).
- [2] 한기범; 일용품공업, 4, 25~26, 주체86(1997).
- [3] 신계룡; 계산화학소프트웨어, 과학백과사전출판사, 72~79, 주체107(2018).
- [4] 류영국 등; 화학공업편람 11, 공업출판사, 27~68, 주체104(2015).
- [5] Zheng M.; Energy & Fuels, 27, 2942, 2013.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Molecular Dynamics Interpretation of Experimental Pyrolytic Characteristics of Waste Resin

Sin Mi Gyong, Jong Yu Chol

We simulated the pyrolytic process of polyethylene, polypropylene, polystyrene and their mixture with molecular dynamics, and interpreted the experimental pyrolytic characteristics of waste resin.

Key words: waste resin, pyrolysis, molecular dynamics