

PE, PP, PVC, RPF의 열중량분석을 이용한 열분해반응에 관한 연구

김 희열¹⁾*, 박 상신, 채 태영, 박 주원, 류 태우, 양 원

A Study on the Characteristics of the pyrolysis for the PE, PP, PVC, RPF by using TGA

Hiyoul Kim, Sangshin Park, Che Taeyoung, Juwon Park, Taeu yu, Won Yang

Key words : Pyrolysis, gasification, RPF

Abstract : 화석연료의 고갈이 가시화됨에 따라 이를 해결하기 위한 대체에너지원의 확보를 위해 다양한 연구가 수행되어 왔다. 본 연구에서는 폐기물 특히 플라스틱 폐기물의 안정적인 처리 및 청정가스의 생산방법을 연구하기 위해서 선행적으로 플라스틱 폐기물의 열분해 특성을 조사하였으며, 그 반응모델을 제시하여 열분해로의 설계인자의 도출하고자 하였다. 대상 폐 플라스틱류로서 PE, PP, PVC, RPF 등을 이용하였고, 열중량분석기와 tube furnace를 통해서 온도에 따른 분해반응 특성을 확인하였다. 열분해 특성조사를 한 결과 PE, PP 등은 잔류 char가 없이 400°C 전후에서 완전 분해하였으며, PVC의 경우 400°C 이후에도 약 20% 이상의 char가 잔류함을 확인하였고, RPF의 경우에도 약 10%의 char이 잔류함을 확인하였다. 또한 각각의 열분해 특성을 DTG/TGA분석을 통해서 적정체류시간을 구할 수 있었고, 다단열분해 가스화기를 이용하여 합성가스를 제조한 결과 2500 kcal / Nm³의 높은 발열량을 가진 합성가스를 제조할 수 있었다.

1. 서 론

화석연료의 고갈에 따른 문제를 해결하기 위해서 각 국은 여러 가지 시도를 하고 있으며 특히 지속가능한 에너지원의 확보를 위해 상당한 노력을 기울이고 있다. 특히 합성가스 생산 시스템을 이용한 수소에너지원의 확보를 위해서 석탄, 폐기물, 바이오매스 등을 이용한 시도가 이루어지고 있으며, 근래에는 많은 연구결과들이 나오고 있다.

본 연구에서는 높은 발열량을 보유하고 있지만 가스화 반응단계에서 염소계 가스를 생산하는 플라스틱 폐기물의 안정적인 처리 및 효과적인 가스화에 대한 연구를 수행하였다. PVC 등의 염소계 플라스틱의 경우 소각 처리할 경우 후처리 공정이 필연적으로 요구되어 이를 해결할 방안으로서 PVC의 열분해 특성을 파악한 결과 250 ~ 300 °C 영역에서 HCl의 형태로 분리할 수 있었으며, 이 과정에서 염소성분을 제거한 잔류 물질을 열분해 하거나 가스화 하여 염소가 배제된 합성가스를 생산하고자 하였다.

PVC에서 염소는 HCl의 형태로 제거되면서 figure 1과 같은 형태로 분해되는데 이때 잔류물은 -C=C-C=C- 의 구조를 가지게 되며, Diels-Alder⁽¹⁾ 고리화 전이반응에 의해서 환화하게 된

다. 이러한 환화 반응에 의해서 방향족의 가스가 발생하는 특징을 나타내기도 할 것이다.

본 연구에서는 이러한 플라스틱 폐기물의 열분해 특성을 파악하고 적절한 열분해 조건을 찾고 염소가 배제되어진 폐기물의 가스화를 통해서 합성가스를 생산하고자 하였다.

2. 이론 및 실험

2.1 이론

2.1.1 열분해

탄화수소는 탄소와 수소를 기본원소로 하는 분자로서 탄소와의 결합력의 차이에 따라서 열에 의해서 분해되는 양상이 달라진다. 즉 -C-C-를 기본 골격으로 하는 물질의 경우 -C-C-의 결합 에너지와 -C-H, -C-O, -C-N, -C-S 등의 결합에너지 간의 차이가 있어 이들 원자간의 결합이 끊어질 수 있는 열이나 빛 에너지가 가해지게 되면 이들 결합은 끊어지게 되면서 활성 중간체인 라디칼의 상태로 전이된다. 이렇게 전이되어진 라디

1) 책임 저자의 소속

E-mail : hiyoul@kitech.re.kr

Tel : (041)589-8537

같은 그 반응온도 영역에서 열역학적으로 가장 안정한 상태로 되면서 분해가 종결된다. 어떤 분자가 분해될 경우 그 중간체를 보통 두 가지로 분류하며 하나는 라디칼 중간체이고 다른 하나는 이온중간체이다. 열이나 자외선 등에 의한 분해 반응의 경우 활성 중간체로서 라디칼 중간체를 형성하며 고체산촉매 등을 사용할 경우 이온(특히 양이온) 중간체를 형성하게 되며 이들 중간체는 그 온도 영역에서 가장 안정한 형태를 가지는 방향으로 분해가 이루어진다.

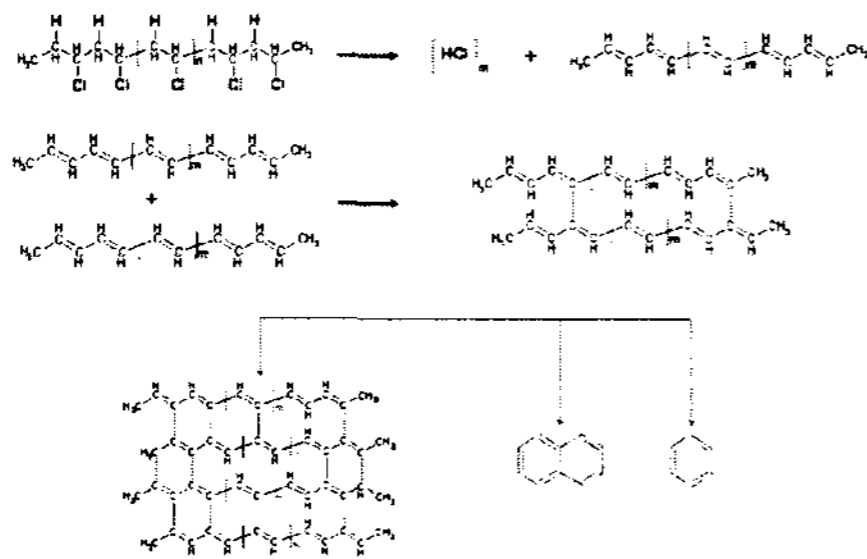


Fig. 1. PVC pyrolysis mechanism.

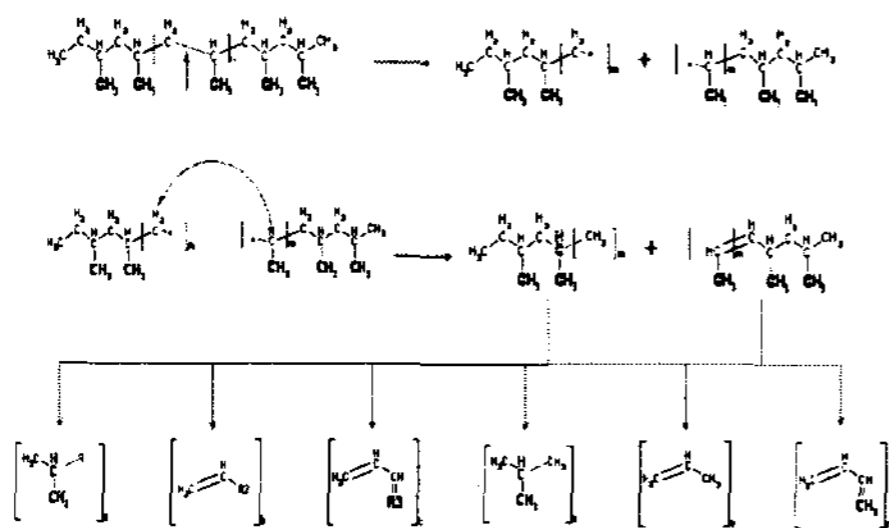


Fig. 2. PP pyrolysis mechanism.

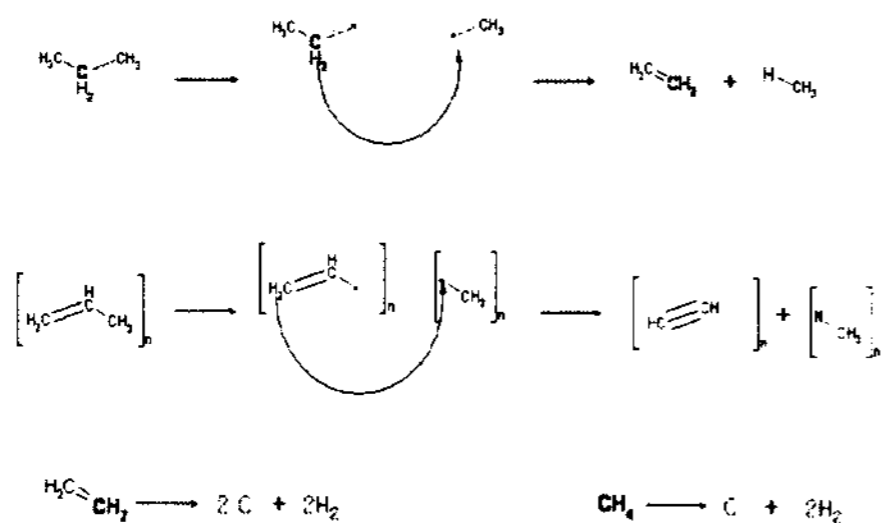


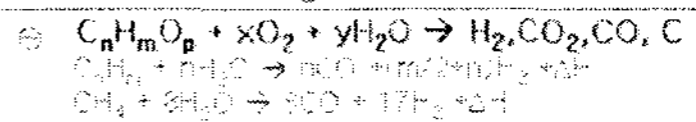
Fig. 3. Low molecular hydrocarbon pyrolysis mechanism.

열분해의 경우 탄소의 β 자리 절단을 하면서 탄소 3차 라디칼의 형태로의 전이를 하게 된다.

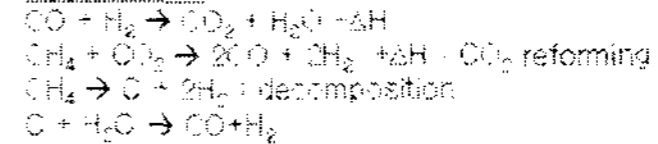
또한 이때 절단되는 부위는 가장 결합에너지가 낮은 부위가 먼저 절단되면서 반응을 개시하게 되는데 탄소원자내에 있는 전자를 끊어 당기는 정도의 차이에 의해서 그 결합 부위가 결정될 것이며 탄소와 수소로 이루어진 구조의 경우 분자의 중간부위가 가장 낮은 결합에너지를 가지게 되어 분해가 이루어진다. 개시 단계 이후 반응이 전파되면서 분해는 급속도로 이루어지며 그 온도 영역에서 가장 안정한 형태의 탄화수소를 이루게 된다. (1)

Fig. 1-3.에 주요 고분자의 열분해 메카니즘을 나타내었다. (2)

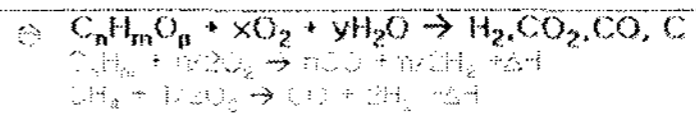
• Steam Reforming



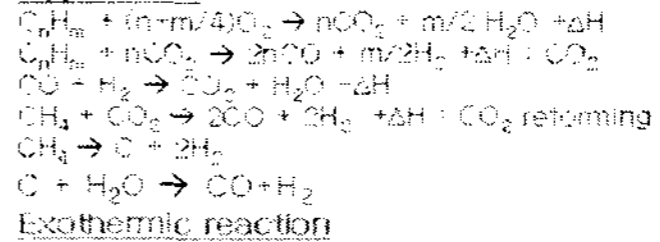
• Byproduct



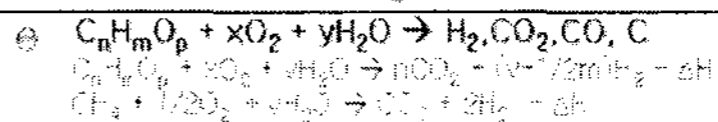
• Partial oxidation



• Byproduct



• Auto thermal reforming



• Byproduct reaction

Complete cation
CO₂ reforming
water gas shift reaction
decomposition - Carbon black
Exothermic reaction

Fig. 4. Reforming mechanism.

2.1.2 가스화반응(2)

탄화수소를 이용해서 합성가스를 얻는 방법이 가장 선호되어지고 있다. 개질 방법은 기존의 석유화학산업에서 수소를 생산하기 위해 연구되어졌다. 그 기본적인 반응 기구는 figure 4에 나타내었다.

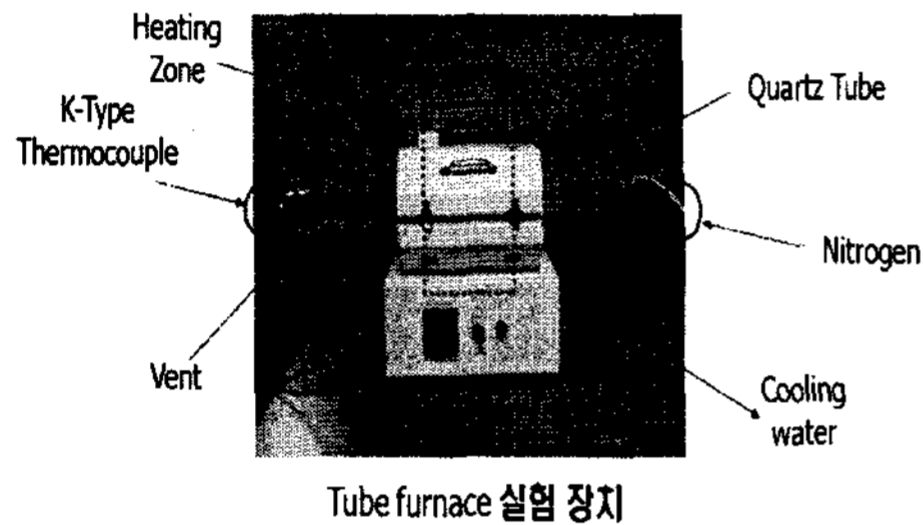
Steam reforming은 흡열 반응으로서 고온의 Steam을 탄화수소에 불어넣어 수소를 대량생산하는 방식이며, 이외 부분산화법과 자열 개질법이 있다. Figure 4 에 그 반응 특징과 반응 메카니즘을 나타내었다.

2.2 실험

2.2.1 열분해 특성 조사

PVC, PP, PE, RPF 시료를 1mm 이하로 분쇄하여 열분해 특성을 조사하였다. 온도에 따른 분해 반응 특성을 조사하기 위해서 TGA(열중량분석기)를 이용하여 온도에 따른 질량감소율 변화 특성을 조사하였으며, 이때 시료 10 mg을 정량하여 TGA 장치 내에 넣고, 질소를 100 mL/min으로 흘려주면서 산화의 영향을 배제하였다.

분해가스의 특성을 파악하기 위해서 자체 제작한 tube furnace를 이용하였으며, 이때 질소를 약 1 mL/min 이하로 purge하고 시료를 1 g 정량하여 투입하였으며, 400 °C 등온에서 30 min간 열분해 하면서 발생되어지는 가스를 포집하여 GC(기체 그래퍼) 분석하였다.



Tube furnace 실험 장치

Fig. 5. Tube furnace.

2.2.2 가스화 특성 조사

본 연구원내에 보유하고 있는 40 kg/h 급 다단열분해 합성가스 제조 장치를 이용하여 가스화 특성을 조사하였다. 시료는 table 1과 같은 성상을 가진 RPF를 분쇄 이후 열분해로 0.4 kg/min으로 정속투입하고 열분해로의 온도를 300~450 °C로 하고 가스화로의 온도를 1000 °C로 하였으며, 산소의 투입량을 변화시켜가면서 가스화 반응을 시켰고, 발생되어지는 가스는 IR 가스분석기를 이용하여 측정하였다.

Table 1 Ultimate analysis of RPF

Ultimate analysis	wt. %
C	60.04
H	8.64
N	0.95
S	0.43
O	17.98
Cl	4.79
Si	2.49
Ca	2.73
Ti	0.57
Fe	1.23
Zn	0.13
Br	0.03
Σ	100.00

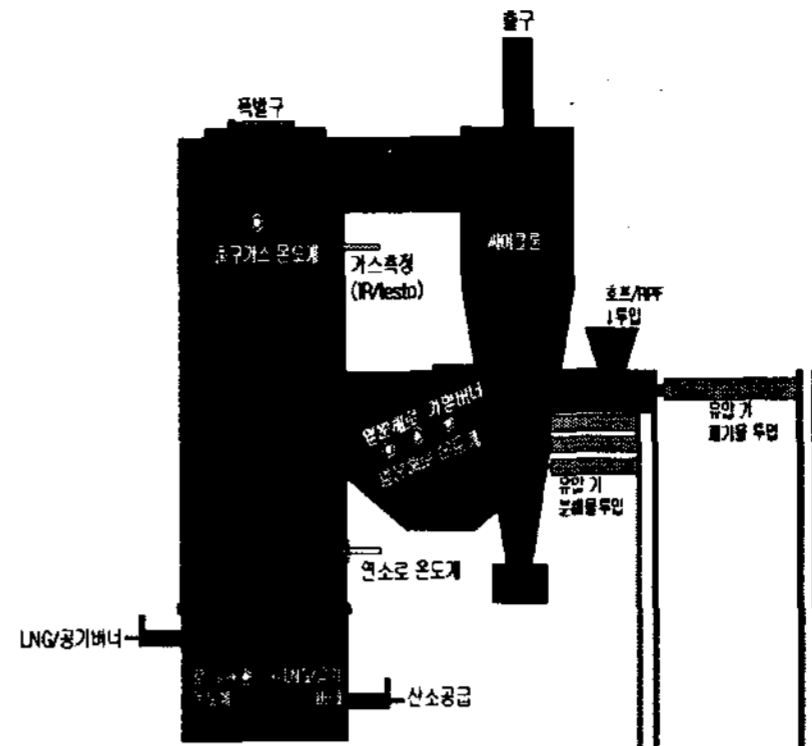


Fig. 6 40 kg/h gasifier.

3. 결과 및 고찰

3.1 열분해 특성

열중량 분석기를 이용하여 PE, PP, PVC, RPF에 대한 TGA, DTG curve를 얻었다.

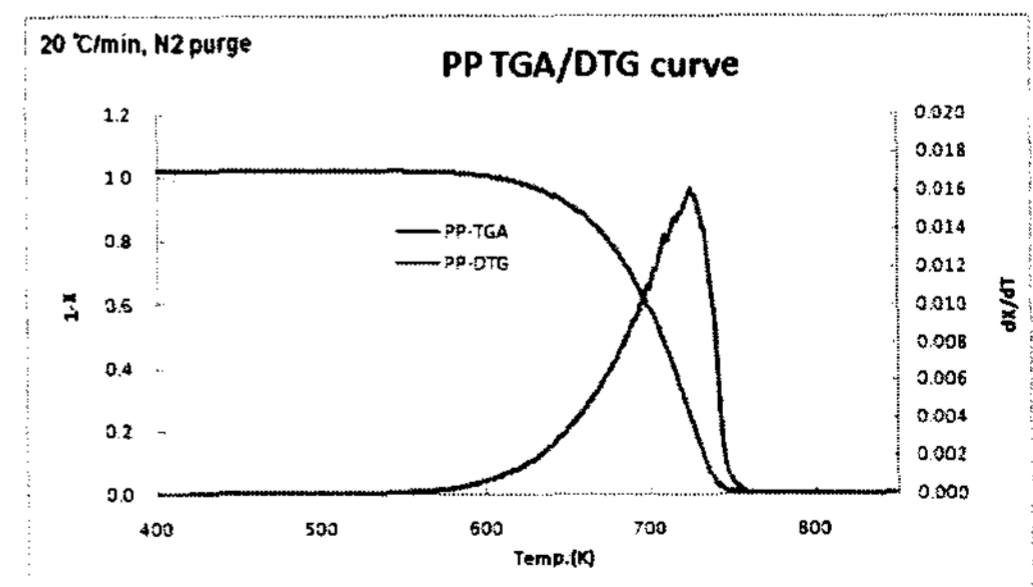
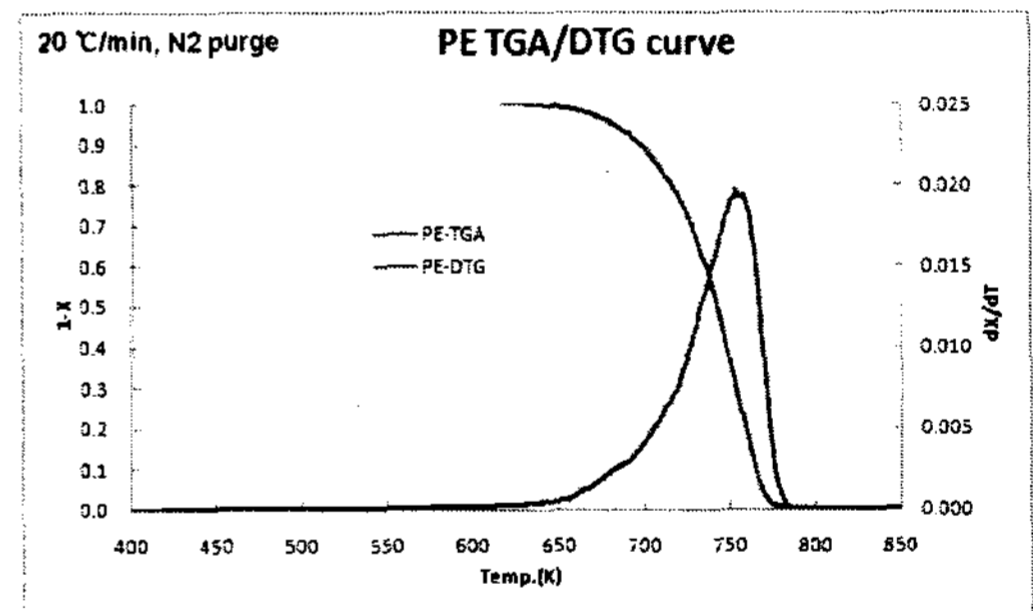


Fig. 7. TGA/DTG curve of PP, PE.

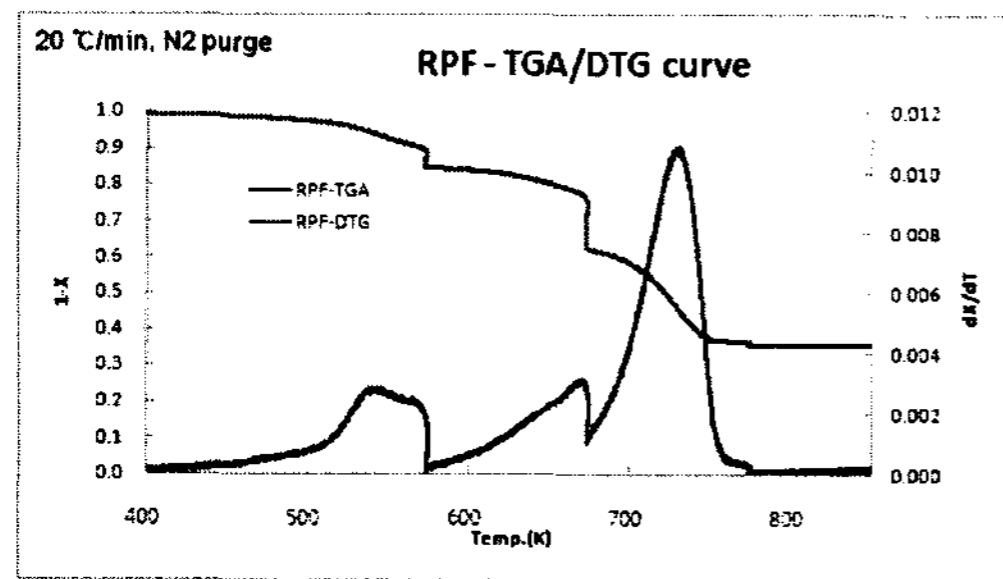
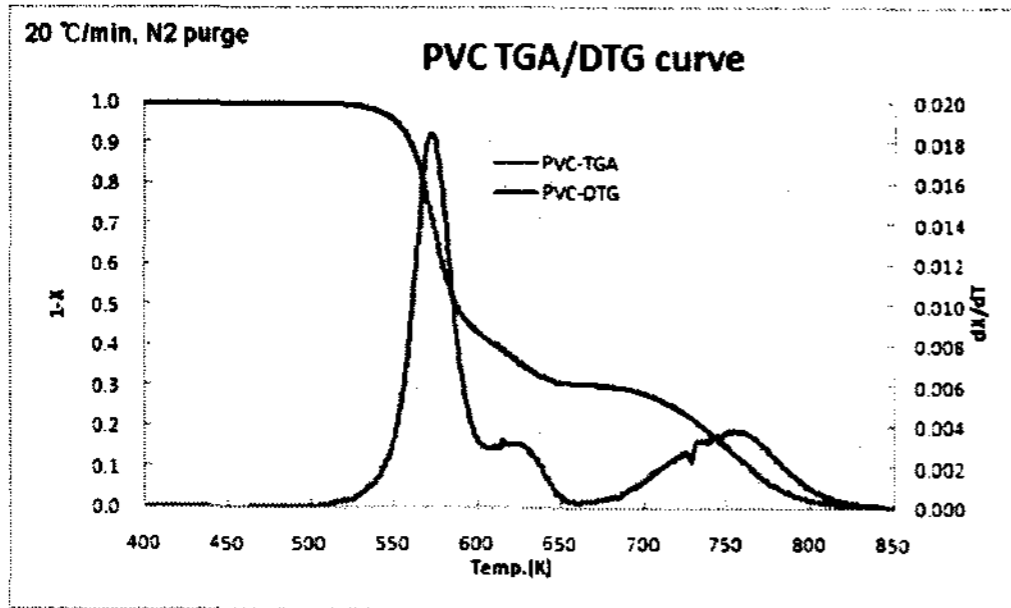


Fig. 8. TGA/ DTG curve of PVC, RPF.

Fig. 7에서 확인할 수 있는 것과 같이 PE, PP의 열분해 양상은 유사한데, PE의 경우 753 K에서 급격한 분해 양상을 보이며, 약 783 K에서 전량 분해되어지는 특징을 보였다. PP의 경우 727 K에서 급격한 분해 양상을 보이다가, 약 749 K에서 완전히 분해되었다. 탄화수소만으로 이루어진 PP, PE의 경우 fig. 2.에서와 같은 분해 특성을 보일 것으로 예상되어진다.

Fig. 8은 RPF와 PVC의 열분해 특성을 나타내고 있다. 이 두 물질은 복잡한 분해 양상을 보이고 있으며, PVC의 경우 fig. 1에서와 같이 1차적인 HCl의 해리반응에서 급격한 질량감소가 이루어지며, 이때의 온도가 507 K로 나타나고 있다. 또한 두 번째 피크를 보이는 부분이 759 K 영역으로서 PP, PE에서와 유사한 분해 영역을 확인할 수 있다. 이는 fig 2. 에서와 같이 고리 화 반응의 전이 이전에 $-C=C-C=C-$ 형의 구조를 이루는 열가소성 고분자의 분해 특성을 나타내고 있는 것으로 여겨진다. RPF의 경우 초기 547 K 영역에서 분해를 보이다가 627 K, 737 K에서 급격한 분해 양상을 나타내고 있다. 페플라스틱의 혼합물인 RPF의 전형적인 분해 특성을 보이고 있다.

열분해 가스의 특성을 파악하기 위해서 400 °C의 등온 조건에서 30분 동안 플라스틱 폐기물의 열분해 특성을 파악하였다. 그 결과 fig. 9. 과 같은 결과를 얻을 수 있었다. Purge 가스인 질소의 함량을 제외하고 첫 번째로 이산화탄소의 농도가 비교적 높게 나타나고 있는데 이는 초기 조작에서 공기를 충분히 제거하지 못해 산화의 영향으로 이러한 특징이 나타난 것으로 보인다.

그 외 발생 가스는 다양한 탄화수소 류가 주

종을 이루고 있으며, 특히 프로판 등의 가스가 주로 발생되었다. 이는 fig. 2에 설명되어진 것처럼, 라디칼 분해 반응 모델을 따른 결과로 여겨진다.

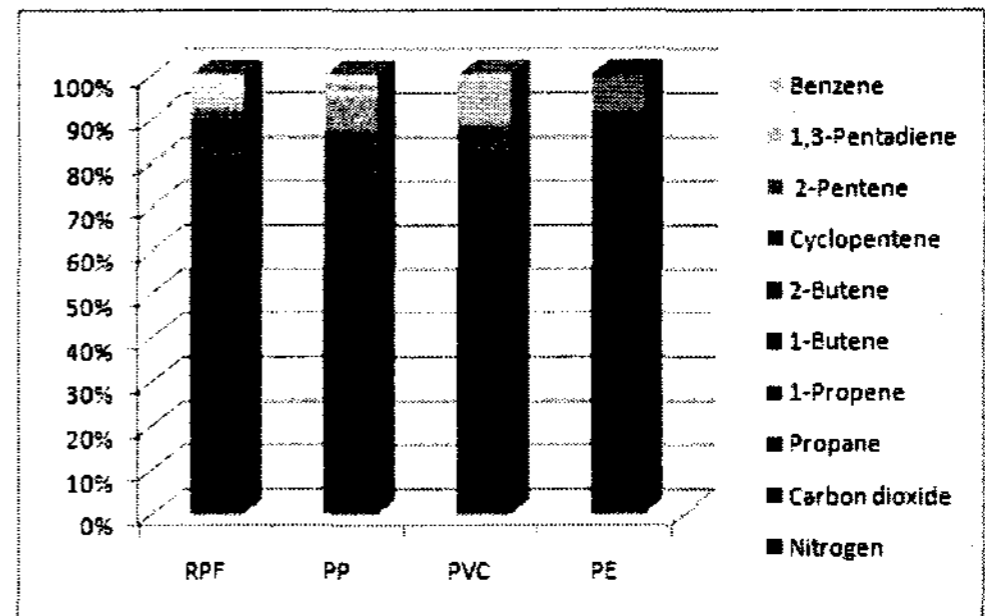


Fig. 9. GC analysis of Tube furnace.

3.2 가스화

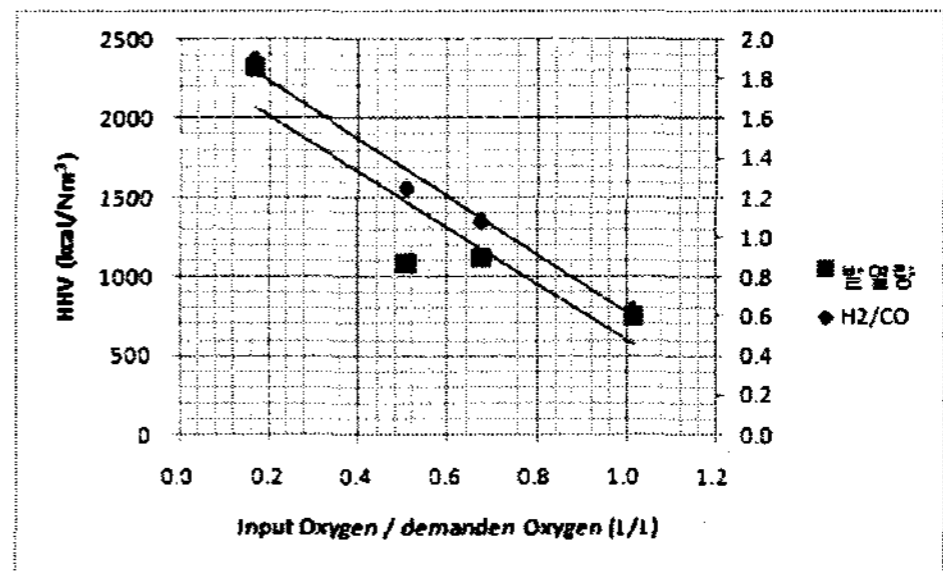


Fig. 10. Syngas property .

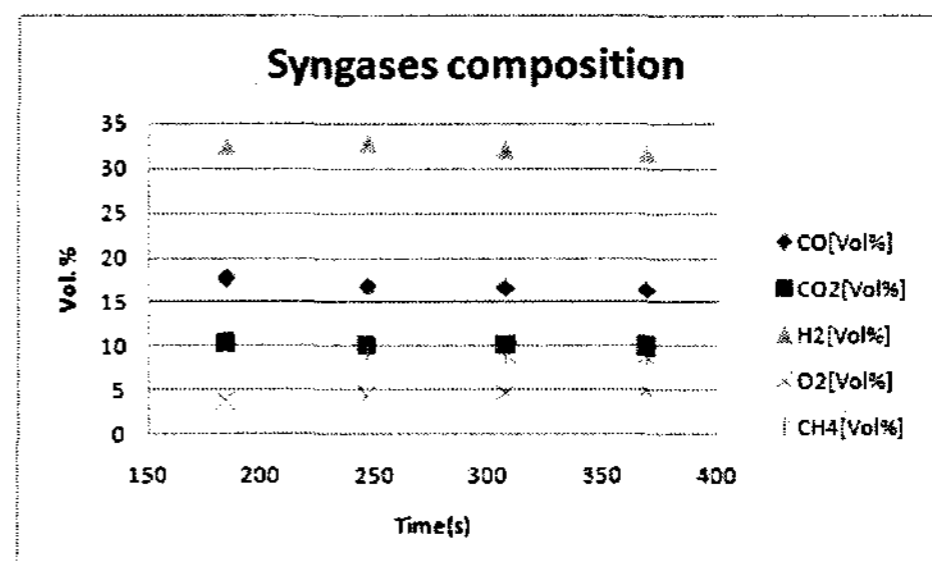


Fig. 11. Syngas composition.

Fig. 6과 같이 가스화기를 이용하여 합성가스를 제조하였으며, 그 결과 다음과 같은 특성을 확인할 수 있었다. Fig. 10에서 확인할 수 있는 것처럼 산소비가 증가할수록 H2/CO의 비가 감소

하고 있으며, 또한 가스 열량 또한 감소하는 특징을 보이고 있다. 산소비가 상당히 낮은 영역에서 높은 발열량과 1.8에 가까운 H₂/CO 비를 나타내고 있는데 이는 산소비를 초기 RPF의 완전산소에 요구되어지는 산소량에 대한 투입산소량의 비로 선정하였기 때문에 실제적으로 부분산화에서의 산소비보다 낮아진다. 이때의 열분해로 및 가스화로는 반응시간동안 5 °C 미만의 온도 감소를 보였으며, 전체적으로 반응에 큰 영향을 주지 않았다.

Fig. 11에서 확인할 수 있듯이 산소비 0.17, 열분해로 395 °C, 가스화로 954 °C에서 수소, 일산화탄소, 메탄의 농도가 각각 32.78 %, 16.9 %, 9.16 %로 나타나고 있다. 수소와 일산화탄소의 비가 대략 2 : 1 정도로 나타나고 있는데 메탄의 부분산화 시 수소와 일산화탄소의 농도비가 2 : 1인 점을 감안할 때 분해가스의 대부분이 메탄화되었고, 이 메탄이 산소와 부분산화해서 나탄 난 현상이라 여겨진다.

4. 결 론

폐플라스틱의 열분해 및 가스화 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론에 도달하였다.

1. 열가소성 플라스틱의 대표적인 고분자인 PP, PE는 약 750 K 전후에서 열분해하여 완전 가스화 하였으며, 400 °C 등온조건에서 열분해 시 C₃의 알켄 성분이 주종인 가스를 얻었다.
2. 대표적인 염소계 플라스틱인 PVC와 혼합플라스틱 폐기물인 RPF의 열분해 특징을 확인한 결과 HCl의 해리 온도 영역에서 급속한 열분해 특징을 보였으며, 400 °C의 등온조건에서 열분해 시 C₃의 알켄 성분이 주종인 가스를 얻을 수 있었다.
3. 다단열분해 가스화기를 이용해서 산소비를 변화시켜가며 가스화 시킨 결과 산소비 0.17에서 2700 kcal / Nm³ 이상의 발열량을 가진 합성가스를 제조할 수 있었다.

후 기

본 연구는 산업자원부 에너지관리공단의 에너지 관련 기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] John M. M., 2001, "Fundamental of Organic Chemistry" 3th edition., Brooks/Cole Publishing company.
- [2] James E. M., 1999. " Polymer Data Handbook", OXFORD UNIVERSITY PRESS.