

HDPE의 열분해에 의한 액화 특성

유홍정 · 이봉희[†] · 김대수

충북대학교 공과대학 화학공학과

(2002년 8월 5일 접수, 2003년 1월 3일 채택)

Liquefaction Characteristics of HDPE by Pyrolysis

Hong Jeong Yu, Bong Hee Lee[†], and Dae Su Kim

Department of Chemical Engineering, Chungbuk Nat'l. Univ., Cheongju 361-763, Korea

[†]e-mail : bhlee@chungbuk.ac.kr

(Received August 5, 2002; accepted January 3, 2003)

초록 : 열분해 온도 및 열분해 시간이 HDPE의 열분해에 미치는 영향을 해석하였다. HDPE 열분해의 시작온도와 활성화에너지는 가열속도가 증가함에 따라 증가하였다. 전환율과 액체수율은 열분해 온도와 시간이 증가함에 따라 계속 증가하였고, 특히 450 °C에서 열분해 시간에 매우 민감하게 변하였다. 전환율에 있어 열분해 온도가 열분해 시간보다 더 큰 영향을 주었다. 열분해 과정에서 생성된 각각의 액체 성분을 한국석유품질검사소 석유제품 품질기준에 기초하여 증류온도에 따라 가솔린, 등유, 경유, 왁스로 분류하여 본 결과, 450 °C에서는 경유 > 왁스 > 등유 > 가솔린 순이었고, 475 °C와 500 °C에서는 왁스 > 경유 > 등유 > 가솔린 순이었다.

ABSTRACT : Pyrolysis of high density polyethylene(HDPE) was carried out to find the effects of temperature and time on the pyrolysis. The starting temperature and activation energy of HDPE pyrolysis increased with increasing heating rate. In general, conversion and liquid yield continuously increased with pyrolysis temperature and pyrolysis time. This tendency is very sensitive with pyrolysis time, especially at 450 °C. Pyrolysis temperature has more influence on the conversion than pyrolysis time. Each liquid product formed during pyrolysis was classified into gasoline, kerosene, light oil and wax according to the distillation temperature based on the petroleum product quality standard of Korea Petroleum Quality Inspection Institute. As a result, the amount of liquid products produced during HDPE pyrolysis at 450 °C was in the order of light oil > wax > kerosene > gasoline, and at 475 °C and 500 °C, it was wax > light oil > kerosene > gasoline.

Keywords : HDPE, pyrolysis, liquefaction, conversion, distillation.

1. 서론

플라스틱공업의 눈부신 발전과 함께 고기능성, 위생성, 경제성을 지닌 플라스틱 제품들이 우리 생활 속에서 많은 편리함을 주고 있지만, 사용 후 버려지는 폐플라스틱의 처리는 매우 심각한 사회문제 중의 하나가 되었다. 특히 플라스틱이 다른 소재에 비하여 화학적·물리적 성질이 뛰어난 특성 때문에 폐기처리과정에서 상당한 어려움을 겪게 된다.¹

'94년 환경부에서 발간한 전국 폐기물 발생 및 처리 현황에 의하면 총발생 폐플라스틱중 78%를 매립하고 4%는 소각하며 나머지 약 18%가 재활용된다고 보고되

고 있어, 국내에서의 폐플라스틱 처리는 대부분 매립에 의존해왔다고 생각할 수 있다.² 그러나 매립은 지역이기주의와 맞물려 매립지 확보에 어려움이 있으며 유해성분이 용출될 수 있고, 무엇보다도 부피가 크고 부식이 되지 않기 때문에 매립지가 잘 다져지지 않는 문제점이 존재해 왔다. 또한 소각처리 역시 소각로에서 배출되는 오염물질로 환경오염이 문제되며 실제로 소각로에서 유독성 다이옥신 화합물이 발생된다고 보고되고 있다.³⁻⁵ 이러한 이유로 매년 발생하는 막대한 양의 폐플라스틱을 재활용하기 위해 오일화, 연료화, 전력 및 열에너지화하려는 노력이 전 세계적으로 진행되고 있다.⁶

본 연구의 폐플라스틱 재활용 방법의 하나인 열분해 기술은 에너지원으로 이용할 수 있는 양질의 생성물을 회수할 수 있다는 것과 2차 오염을 감소시킬 수 있다는 장점이 있다. 이러한 이유로 1970년대 오일 쇼크 이후 석탄과 biomass의 열분해가 활발히 진행되어 미국은 MSW(Municipal Solid Waste)에 대한 Occidental Flash Pyrolysis System을 시도하였으나 열분해의 경제성을 충족시키지 못하여 실패하게 되었다.⁷ 그럼에도 불구하고 환경보전 요구의 급증 등으로 인하여 플라스틱 등의 고분자 폐기물에 대한 열분해 기술은 국·내외에서 많은 연구가⁶ 진행되어 왔고, 그 중에는 실증단계까지 진입한 것도 있으나, 아직 기술이 완벽하게 입증되고 경제성까지 갖춘 공정은 거의 없는 실정이다.

한편, 현재까지 플라스틱 열분해 공정에 대한 연구의 대부분은 반응기의 열분해 온도를 상온에서부터 시작하여 서서히 목표온도까지 도달하게 하는 system이고, 초기 반응기내의 공기를 purge gas로 배출시킨 후 실험을 진행한 것이 일반적이다. 그러나 연속식 액화설비의 관점에서 생각해 볼 때 열분해 공정은 반응 처음부터 목표온도에서 조업이 진행되며, 초기 반응기내의 공기는 그대로 내버려두는 것이 현실이다. 따라서 본 연구는 HDPE 시료를 상용화와 비슷한 반응조건으로 설정하여 초기 반응기내의 공기를 제거하지 않았으며, 실험초기부터 목표온도로 급격히 열분해시켜 반응시간 및 반응온도에 따른 전환율 및 오일, 가스 생성물의 수율 변화를 비교·분석하였다. 또한 생성된 오일을 한국석유품질 검사소 석유제품 품질기준(산업자원부고시 제 2001-149호)에 고시한 증류온도에 따라 분류함으로써 분해생성물의 특성에 대한 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 실험

시료. 본 연구에서 사용한 HDPE시료는 삼성종합화학(주)에서 제조한 F120A로서 회백색을 띠는 원통형 모양으로 직경은 대략 3.5~3.6 mm, 높이 2.8~2.9 mm이고, 시료 하나의 무게는 약 16~18 mg 정도 되었다. 사용된 HDPE시료는 가열속도를 변화시켜(5, 10, 20, 40 °C/min) TGA(Thermogravimetric Analyzer 4100) 분석을 통한 열분해 특성을 바탕으로 반응온도 및 반응시간에 대한 실험조건을 설정하였다.

실험장치. 본 실험장치는 미분반응기, 염저조, 수조, 응축기 및 진동기 등으로 구성되어 있으며, 가열 및 냉각시간을 최소한으로 줄이고 소량의 시료로도 반응특성을 쉽게 알 수 있도록 Figure 1과 같이 설계하였다. 실험시 반응온도까지 상승시키는데 걸리는 시간은 약

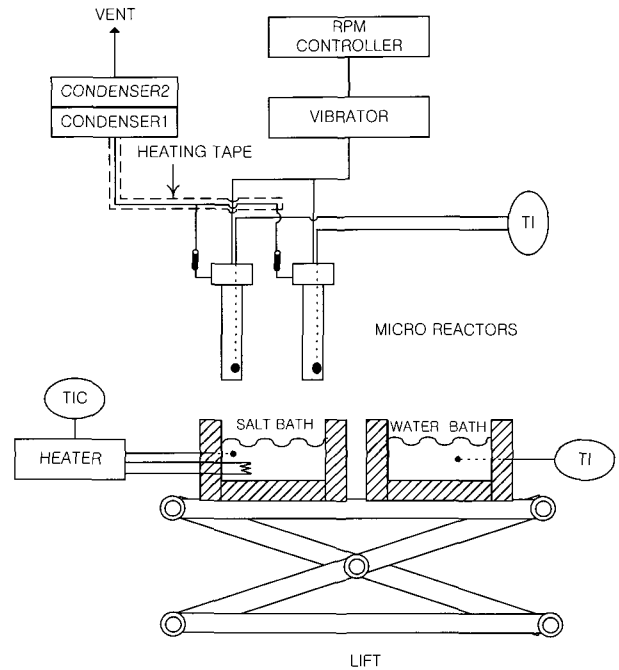


Figure 1. Experimental apparatus for HDPE pyrolysis.

10초 정도이며 반응온도에서 상온까지 낮추는데 걸리는 시간은 45초 정도가 소요되었다.

응축장치는 Pyrex 시험관 2개를 이용하여 첫 번째 응축기에는 약 18~20 °C의 물을 순환시키고, 두 번째 응축기는 10 °C 이하의 얼음물을 순환시켰는데, 실제 두 번째 응축기에서 응축되는 휘발분의 양은 아주 적었으며, 본 연구에 제시된 오일회수 측정자료는 첫 번째 응축기의 응축량을 기초로 한 것들이다. 또한 반응기와 첫 번째 응축기를 연결시켜주는 관에 heating tape를 설치하여 관 내부에서 응축이 일어나는 것을 방지하였다.

반응기는 S.S. 316 재질로 2개를 제작하였으며 각 반응기의 용적은 30 mL이고 반응기의 내부온도를 측정하기 위하여 외경 3 mm의 K type 열전대를 설치하였다. 미분반응기의 상세한 제원을 Figure 2에 나타내었다.

염저조는 S.S. 316 재질의 직경 400 mm×높이 400 mm의 용량을 갖고 있으며 외부에 25.4 mm 두께의 단열재를 사용하여 열 손실을 방지하였고, 온도 제어를 부착하였다. 사용된 염은 KNO₃ 55.8 wt%와 Ca(NO₃)₂ 44.2 wt%의 혼합 용융염이며, 최초 가열시는 130~150 °C의 온도에서 결정수의 방출로 기포 발생이 매우 심하였다. 그 결과 용융염이 흘러 넘치게 되어 안전사고의 위험이 있으므로 혼합염의 초기 가열시 세심한 주의가 요구된다. 따라서 용융염은 혼합염을 소량씩 첨가하여 기포를 충분히 발생시킨 후 다시 첨가하는 방식으로 제조하였다.

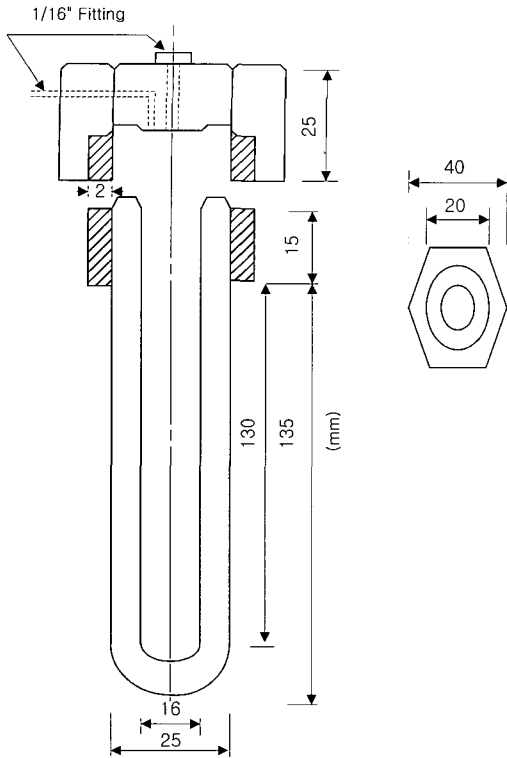


Figure 2. Micro reactor for HDPE pyrolysis.

진동기는 1마력의 직류모터에 속도 조절계를 부착하여 0~3600 rpm까지 조절할 수 있도록 하였으며 반응기의 상하좌우 진동을 위하여 cam을 사용하였다. 실험시 반응기의 상하진폭은 12 mm, 좌우진폭은 10 mm 정도가 되었다. 열분해 반응시 진동기는 시료 상호 간의 균일한 열전달과 반응기 내부의 온도 구배를 최소화하기 위해 실험이 종료될 때까지 1500 rpm의 속도로 일정하게 유지하였다.

실험방법. 시료의 TGA 분석을 통한 열분해 특성에 근거하여 반응온도 425, 450, 475, 500 °C 반응시간은 각각 35, 50, 65분으로 설정하였다. 실험 시작 전에 염저조의 온도를 목표온도까지 미리 가열시킨 후 시료 10 g 가량을 2개의 미분반응기에 각각 나누어 장입한 다음, 실험대에 고정시키고 진동기를 1500 rpm으로 작동시켜 미분반응기를 상하좌우 회전시키면서 염저조에 담근 후 반응을 진행시킨다. 이때 초기 염저조 온도는 반응 온도보다 3 °C 정도 높게 하여 미분반응기의 가열로 인해 빼앗긴 열을 충당하도록 하여 반응이 완료될 때까지 열분해 온도를 일정하게 유지하였다.

반응이 완료되면 진동기를 멈추고 미분반응기와 첫 번째 응축기를 연결시켜주는 관을 분리한 다음 상온의 수조에 미분반응기를 담가 급격히 quenching 하였다. 미분반응기의 온도가 상온까지 떨어지면 수조에서 꺼낸

후 실험대에서 분리하였다. 한편, 열분해 완료 후 생성된 액체성분의 증류 특성을 확인하기 위해 한국석유품질검사소에서 고시한 증류온도에 따라 분류하였고, 분류방법은 Table 1에 나타내었다.

3. 결과 및 토론

시료의 열적 특성 및 활성화에너지. 실험에 사용된 HDPE 시료의 가열속도 변화에 따른 TGA 결과를 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 가열속도가 증가할수록 높은 온도에서 분해가 시작된다는 사실을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 HDPE가 열분해할 때 축열과정을 거치게 되는데, 가열속도가 증가할수록 플라스틱의 축열속도를 증가하게 되어 분해반응이 시작되는 온도가 높아진다는 기존의 연구결과와도⁸ 잘 일치하고 있다.

한편, 열분해되기 어려운 정도를 나타내는 한 척도로 활성화에너지를 들 수 있는데 이를 사용하면 속도론적 고찰 또한 가능해진다.⁹ 본 실험에서는 열분해 활성화에너지를 구하기 위하여 아래와 같이 Coats-Redfern 방법을¹⁰ 사용하였다.

$$\ln \left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E_t} \left(1 - \frac{2RT}{E_t} \right) - \frac{E_t}{RT} \quad (1)$$

여기서 α 는 분해분율, A 는 지수 앞자리 인자, β 는 승온

Table 1. Classification Method of Oil

distillation temp.(°C)	normal ~175	~265	~360	~450
product	gasoline	kerosene	light oil	wax
remarks	vaporization more than 90% at maximum temp.			

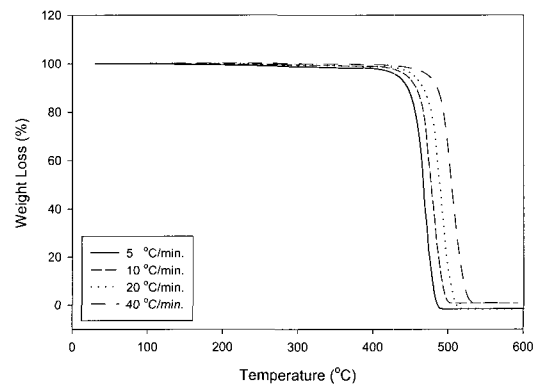


Figure 3. TGA curves of HDPE at different heating rate.

속도 $\frac{dT}{dt}$, E_a 는 활성화에너지(J/mol), R 은 기체상수, 그리고 T 는 절대온도 (K)이다. 따라서 식 (1)의 $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ 에 대하여 $1/T$ 의 값을 도시해 기울기를 구한 다음, R 을 곱하면 활성화에너지(E_a)를 구할 수 있다.

Figure 4는 Figure 3에서 전환율이 2.5, 5, 10, 20 wt%일 때 $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ 에 대하여 $1/T$ 의 값을 나타낸 그래프이며, 그 기울기로부터 구한 열분해 활성화에너지를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 알 수 있듯이 가열속도가 증가할수록 활성화에너지의 값이 증가하는 경향을 나타내는데, 이러한 현상은 가열속도가 증가할수록 활성화에너지의 값이 높아진다는 기존의 연구결과를⁸ 잘 뒷받침하고 있다.

열분해 생성물 및 생성된 액체성분의 증류 특성. Figure 5는 HDPE가 열분해할 때 반응시간, 반응온도, 전환율 관계를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 HDPE는 450 °C에서 반응시간 변화에 가장 민감하게 전환율의 변화를 보여주고 있으며, 이러한 현상은 TGA 분석을 통해 예상했던 것과 동일한 열분해 특성을 나타내고 있다. 다시 말해 HDPE는 450 °C 이상의 온도에서 열분해가 활발하게 진행되며 적어도 반응온도가 475 °C 이상은 되어야 안정적인 단계에 진입한다고 볼 수 있다. 전체적인 그래프의 경향을 살펴보면 반응온도 425 °C에서의 전환율은 반응시간 35~65분 동안 5 wt% 미만이었으며, 이것은 열분해 반응이 거의 진행되지 않았음을 의미한다. 또한 425~475 °C 사이에서는 전환율이 온도에

따라 급격히 증가하였지만, 475~500 °C 사이에서는 상대적으로 커다란 변화를 관찰할 수 없었다. 이상의 결과를 종합해 보면 HDPE를 열분해할 때 90 wt% 이상의 전환율을 얻기 위해서는 반응온도 475 °C 이상, 반응시간 60분 이상을 유지해야 된다는 사실을 확인할 수 있었다.

Figure 6은 HDPE가 열분해할 때 반응시간, 반응온도, 가스수율의 변화를 보여주고 있다. 반응온도가 425 °C에서부터 450 °C까지 증가할수록 가스수율도 서서히 증가함을 나타내고 있으나, 475, 500 °C에서는 반응시간과 가스수율과의 상관관계가 반드시 일치하지는 않았다. 예를 들어, 500 °C의 경우를 살펴보면 반응시간 50분에서 가스수율은 9 wt%이고 65분에서는 8 wt%로 오히려 적었지만 그 차이는 미세하다고 판단된다. 위의 결과를 종합해 볼 때 가스수율은 열분해 초기온도 (425 °C)와 활성화온도 (450 °C)에서는 반응시간에 따라 영향을 받지만 열분해 안정화 온도범위 (475, 500 °C)에서는 가스수율에 있어 반응시간의 영향이 상대적으로 미약하

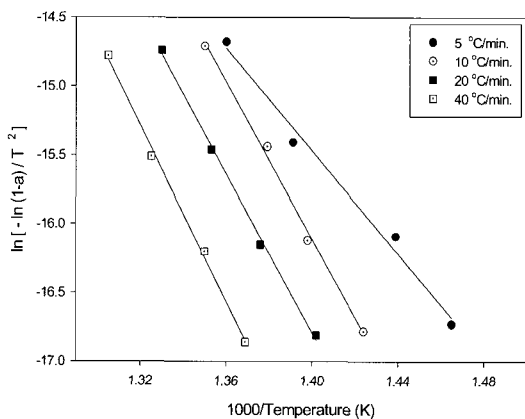


Figure 4. $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ vs. temperature at heating rates of 5, 10, 20, 40 °C/min.

Table 2. Thermal Decomposition Activation Energy (E_a) of HDPE Determined by Coats-Redfern Method at Different Heating Rates

heating rate (°C/min)	5	10	20	40
activation energy (kJ/mol)	162.3	232.6	240.0	270.4

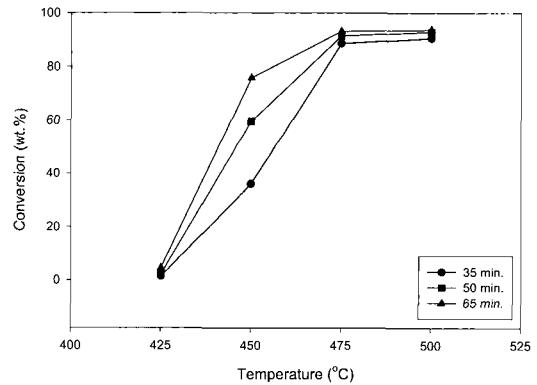


Figure 5. Conversion change with time and temperature during the pyrolysis of HDPE.

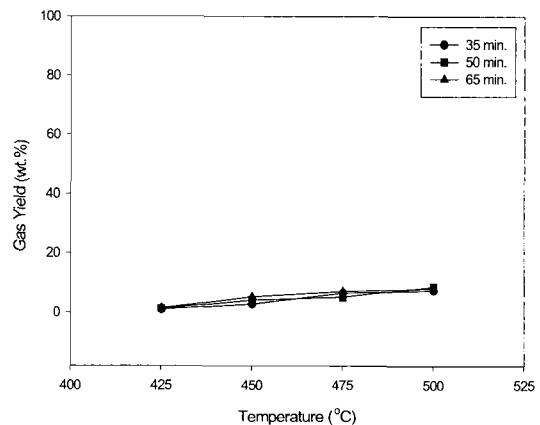


Figure 6. Gas yields with time and temperature for the pyrolysis of HDPE.

다고 판단된다.

Figure 7은 HDPE가 열분해시 반응온도 및 반응시간 변화에 따른 가솔린수율의 변화를 나타내고 있다. 각각의 실험온도에서 반응시간 35분의 경우를 살펴보면 온도가 증가할수록 가솔린수율도 조금씩 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 425 °C, 50분과 450 °C, 50분의 결과와 비교해보면 가솔린수율이 1 wt%에서 12 wt%로 급격히 증가하였다. 이것은 HDPE를 열분해할 때 가솔린수율을 향상시키기 위해서는 적어도 450 °C 이상의 온도에서 50분 이상을 반응시켜야 한다는 사실을 알 수 있게 한다. Figure 8은 HDPE가 열분해시 반응온도 및 반응시간과 등유성분의 수율변화를 보여주고 있다. 우선 반응온도 425 °C에서 등유성분의 수율은 반응시간과 관계없이 0 wt%를 나타내었다. 이것은 425 °C에서 HDPE는 열분해가 완전히 진행되지 않으며 열분해 생성물도 가스와 가솔린에 국한된다고 판단할 수 있다. 그리고 각각의 반응온도에서 반응시간 35분의 결과를 살펴보면 가솔린과 비슷하게 반응온도가 증가할수록

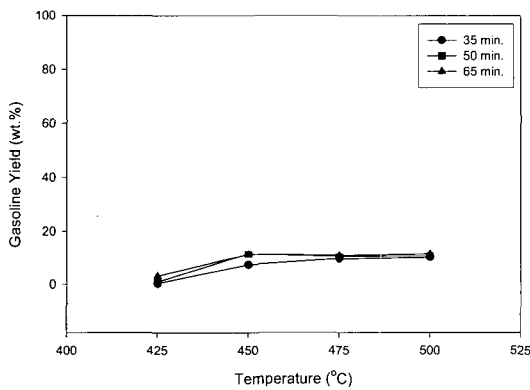


Figure 7. Gasoline yields with time and temperature for the pyrolysis of HDPE.

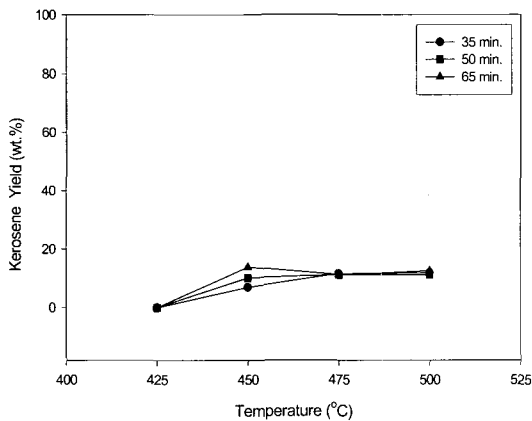


Figure 8. Kerosene yields with time and temperature for the pyrolysis of HDPE.

등유성분의 수율도 서서히 증가하는 경향을 보이고 있으며, 이러한 현상은 반응시간 50분대에서도 계속되고 있다. 그러나 425 °C를 제외하고 반응시간 65분에서 등유성분의 수율은 온도와 관계없이 거의 비슷한 수준을 나타내고 있다. 이것은 HDPE를 열분해할 때 450 °C 이상의 온도에서 반응시간 65분 경과 후에는 등유성분의 생성속도가 매우 느리게 진행됨을 짐작할 수 있게 한다. 그리고 450 °C에서 등유성분의 수율이 반응시간에 가장 민감하게 영향을 받는 것을 알 수 있으며, 따라서 450 °C 범위부터 HDPE의 열분해가 활발하게 이루어졌다고 볼 수 있다.

한편, HDPE를 열분해할 때 반응온도, 반응시간, 경유성분 수율과의 관계를 Figure 9에 나타내었다. 등유성분의 수율과 마찬가지로 반응온도 425 °C에서 경유성분의 수율은 반응시간과 관계없이 0 wt%를 나타내었으며 전체적인 그래프의 형태도 등유성분과 비슷한 경향을 보였다. 먼저 각각의 반응온도에서 반응시간 35분대를 살펴보면 온도가 증가할수록 경유성분의 수율도 함께 증가하는 경향을 보이고 있으나 50, 65분에 비해 낮은 생성량을 기록하고 있다. 그리고 반응시간 50분대에서도 온도가 증가할수록 경유성분의 수율 증가는 미비하지만 계속되었다. 그러나 반응시간 65분에서는 425 °C를 제외하고 반응온도에 관계없이 경유성분의 수율이 거의 일정하였다. 이것은 HDPE가 열분해할 때 반응온도 450 °C 이상, 반응시간 65분 이후에는 경유성분의 생성량이 거의 비슷함을 짐작할 수 있게 해준다. 그리고 경유성분의 수율도 등유성분과 마찬가지로 반응온도 450 °C에서 반응시간에 가장 민감하게 영향을 받았음을 보여주고 있다.

Figure 10은 반응시간 및 반응온도 변화에 따른 왁스성분의 수율 변화를 보여주고 있다. 425 °C에서 왁스성

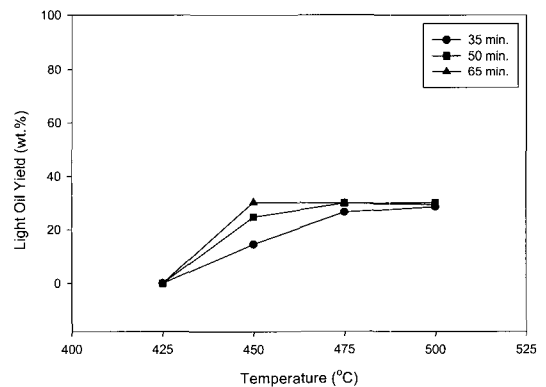


Figure 9. Light oil yields with time and temperature for the pyrolysis of HDPE.

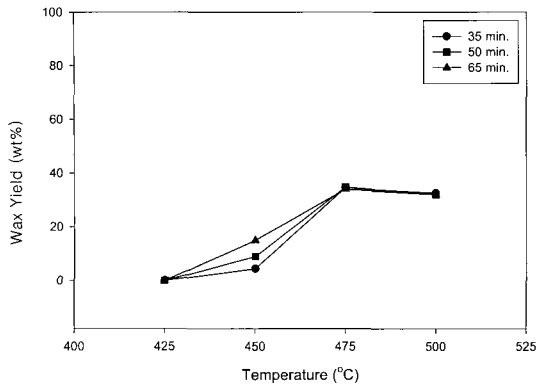


Figure 10. Wax yields with time and temperature for the pyrolysis of HDPE.

분의 수율은 반응시간과 관계없이 0 wt%를 기록하였고, 475 °C에서 가장 높은 수치(34~35 wt%)를 나타내었다. 이것은 왁스성분의 열분해가 475 °C 보다 낮은 온도에서는 잘 이루어지지 않음을 알 수 있게 하며, HDPE를 열분해하면 왁스성분이 주로 생성된다는 기존의 실험 결과와도¹¹⁻¹³ 잘 일치하고 있음을 보여준다. 반응온도가 425 °C에서 475 °C까지 증가할수록 왁스성분의 수율은 계속 증가하였지만, 475 °C에서 500 °C의 범위에서는 오히려 감소하는 경향을 보이고 있으나, 반응시간에 관계없이 거의 일정한 생성량을 유지하고 있다. 다시 말해 HDPE 열분해시 왁스성분의 수율은 475 °C 이상의 온도에서 35분 이상을 반응시켜야 거의 일정하게 얻을 수 있다고 볼 수 있다.

4. 결론

HDPE를 반응시간 및 반응온도 변화에 따라 희박한 산소상태에서 실험초기부터 목표온도로 급격히 열분해시켜 전환율, 오일수율 및 가스수율 등의 변화를 비교·분석하였고, 생성된 액체성분을 한국석유품질검사소에서 고시한 증류온도에 따라 분류한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 사용된 HDPE의 열적 특성을 파악하기 위해 가

열속도의 변화(5, 10, 20, 40 °C/min)에 따라 TGA 분석 및 열분해 활성화에너지를 구해본 결과 가열속도가 증가할수록 분해반응이 시작되는 온도와 활성화에너지의 값이 증가하는 경향을 나타냈으며, 열분해 잔류물도 거의 없음을 보여주었다.

둘째, HDPE는 425 °C 이하의 온도에서는 열분해가 거의 진행되지 않아 전환율이 매우 작고, 그 결과 가스 성분만 소량 생성되었으며, 450 °C에서는 반응시간이 길어질수록 각각의 성분이 증가되며 조성은 경유> 왁스> 등유> 가솔린> 가스 순서이고, 475 °C와 500 °C에서는 반응시간에 따른 각 성분의 변화는 크지 않으며, 그 조성은 왁스> 경유> 등유> 가솔린> 가스 순이었다.

References

1. K. H. Kim, S. C. Chun, and K. O. Ryu, *J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc.*, **13**, 504 (1996).
2. J. K. Lee, *Prospectives of Industrial Chemistry*, **3**, 16 (2000).
3. M. W. Shaub and W. Tsang, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 721 (1983).
4. K. Ramdoss and R. Tarrer, *Fuel*, **77**, 293 (1998).
5. R. Miranda, H. Pakdel, C. Roy, and C. Vasile, *Polym. Deg. Stab.*, **73**, 47 (2001).
6. D. S. Ryu, S. S. Kweon, H. S. Lee, and C. K. Lee, *J. Kor. Soc. Environ. Engineers*, **23**, 207 (2001).
7. G. Tchobanoglous, *Integrated Solid Waste Management*, McGraw-Hill, New York, p 611 (1992).
8. K. H. Kim and K. O. Ryu, *J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc.*, **13**, 329 (1996).
9. S. J. Park, G. Y. Heo, and J. R. Lee, *Polymer(Korea)*, **26**, 344 (2002).
10. D. Mathew, C. P. R. Nair, K. Krishnan, and K. N. Ninan, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **37**, 1103 (1999).
11. F. J. Mastral, E. Esperanza, P. Garcia, and M. Juste, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **63**, 1 (2002).
12. J. Schirmer, J. S. Kim, and E. Klemm, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **60**, 205 (2001).
13. M. V. S. Murty, E. A. Grulke, and D. Bhattacharyya, *Polym. Deg. Stab.*, **61**, 421 (1998).