

저온 열분해시 HDPE 및 LDPE의 액화 특성

박수열 · 김지현 · 이봉희[†]

충북대학교 공과대학 화학공학과
(2006년 4월 25일 접수 ; 2006년 10월 30일 채택)

Liquefaction Characteristics of HDPE and LDPE in Low Temperature Pyrolysis

Su-Yul Park · Ji-Hyun Kim · Bong-Hee Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,
Cheongju 361-763, Korea

(Received Apr. 25, 2006 ; Accepted Oct. 30, 2006)

Abstract : The pyrolysis of high density polyethylene(HDPE) and low density polyethylene(LDPE) was carried out at temperature between 425 and 500°C from 35 to 80 minutes. The liquid products formed during pyrolysis were classified into gasoline, kerosene, gas oil and wax according to the petroleum product quality standard of Korea Petroleum Quality Inspection Institute. The conversion and yield of liquid products for HDPE pyrolysis increased continuously according to pyrolysis temperature and pyrolysis time. The influence of pyrolysis temperature was more severe than pyrolysis time for the conversion of HDPE. For example, the liquid products of HDPE pyrolysis at 450°C for 65 minutes were ca. 30wt.% gas oil, 15wt.% wax, 14wt.% kerosene and 11wt.% gasoline. The increase of pyrolysis temperature up to 500°C showed the increase of wax product and the decrease of kerosene. The conversion and yield of liquid products for LDPE pyrolysis continuously increased according to pyrolysis temperature and pyrolysis time, similar to HDPE pyrolysis. The liquid products of LDPE pyrolysis at 450°C for 65 minutes were ca. 27wt.% gas oil, 18wt.% wax, 16wt.% kerosene and 13wt.% gasoline.

Keywords : HDPE pyrolysis, LDPE pyrolysis, pyrolysis temperature, pyrolysis time.

1. 서론

플라스틱은 한번 쓰고 버리는 일회용 소비제품에서부터 수년간 사용 후 폐기되는 산업용 재료에 이르기까지 그 용도가 매우 다양하여

우리에게 많은 편리함을 주고 있지만, 산업용이나 가정용을 막론하고 대부분 소비재로 사용되므로 내구연한이 비교적 짧아 단시간에 폐기물로 전락함으로써, 사용 후 버려지는 폐플라스틱의 처리 문제를 놓고 전 세계적으로 상당한 어려움을 겪고 있다.

2002년 환경부에서 발간한 전국 폐기물 발생 및 처리현황에 의하면 2002년도 국내 폐플라스

[†]주저자 (e-mail : bhlee@chungbuk.ac.kr)

틱 발생량은 382만 톤으로 2010년에는 그 발생량이 800만 톤에 이를 것으로 예상하고 있다. 특히, 국내 폐플라스틱 재활용율은 30wt.% 이하로 나머지는 주로 매립에 의존하고 있는 실정이다. 그러나 매립에 의한 처리방법은 폐플라스틱이 분해 되는데 매우 오랜 시간이 소요될 뿐만 아니라 침출수에 의한 토양 및 지하수 오염, 매립지 확보의 어려움 등 많은 문제점이 있고, 무엇보다도 부피가 크고 부식이 잘 되지 않기 때문에 매립지가 다져지지 않아 지반 붕괴의 위험이 존재해 왔다. 또한 소각처리 역시 소각로에서 다이옥신과 같은 유독가스를 배출하여 2차 환경오염을 유발시키므로 선진국에서는 벌써부터 매립 및 소각에 의한 폐플라스틱 처리방법을 규제하고 있다[1-3]. 이와 같은 이유로 폐플라스틱은 그 자신의 우수한 재생성에도 불구하고 재활용 비율이 매우 적으며, 대부분 매립 또는 소각되어져, 심각한 환경오염원으로 작용하고 있다[4]. 그러나 석유자원의 고갈로 인해 원료의 부족현상이 예상되는 가운데서도 플라스틱 제품의 사용량은 꾸준히 늘면서 매년 폐플라스틱 발생량은 평균 13wt.% 이상씩 증가하는 추세이다. 이런 차원에서 폐플라스틱을 재활용하는 기술로서 연료화 및 유화를 포함한 화학적 리사이클(chemical recycling) 방법이 획기적인 폐플라스틱 처리 공정으로 주목받고 있다[5-7]. 본 연구는 폐플라스틱 재활용 방법의 하나인 열분해 기술에 중점을 두었는데, 열분해 공정의 장점은 에너지원으로 이용할 수 있는 양질의 생성물을 회수할 수 있다는 것과 2차 환경오염을 감소시킬 수 있다는 것이다. 폐플라스틱 열분해 공정은 폐플라스틱을 산소가 없거나 희박한 상태에서 고온으로 가열하는 방법이며 열분해 물질은 액상, 고상, 기상으로 나누어진다[8]. 액상은 오일, 방향족 물질, 저분자 물질 등이며, 고상은 열분해 잔류물인 촉, 유기산, 방향족 물질 등이 주종을 이루고, 기체로는 $C_1H_4 \sim C_4H_n$, H_2 , H_2O , CO , CO_2 등이 발생한다[9,10]. 그러나 생성되는 고상, 기상, 액상의 양이나, 그 조성은 플라스틱 종류, 열분해 온도, 열분해 시간, 가열속도, 수분함량 등의 변수에 따라 달라진다[11-13].

한편 현재까지 플라스틱 열분해에 대한 연구의 대부분은 반응기의 열분해 온도를 상온에서부터 시작하여 서서히 목표온도까지 도달하게 하는 공정으로 이루어져 있으며, 초기 반응기내

의 공기를 질소가스등을 이용하여 퍼지(purge)시킨 후 실험을 진행하는 것이 일반적이다. 그러나 연속식 액화설비의 관점에서 생각해 볼 때 열분해 공정은 반응 처음부터 목표온도에서 조업이 진행되며, 초기 반응기 내의 공기는 그대로 내버려두는 것이 현실이다. 따라서 본 연구에서는 연속식 폐플라스틱의 액화처리공정과 유사한 반응조건을 유지하기 위하여, 순간적으로 반응온도까지 상승시킬 수 있는 $KNO_3 - Ca(NO_3)_2$ 로 이루어진 염조(salt bath)에서 시료인 High Density Polyethylene(HDPE) 및 Low Density Polyethylene(LDPE)를 열분해 시켜[14,15], 이로부터 얻어진 데이터를 연속식 폐플라스틱 처리공정의 개발에 적용하고자 하였다. 특히, 본 연구는 플라스틱 유화공정 개발의 기초단계로서 국내 소비량이 많은 HDPE, LDPE 시료를 열분해 할 때, 반응시간 및 반응온도와 전환율, 오일 및 가스 수율의 변화에 대한 상관관계를 비교 분석하는데 중점을 두었으며, 생성된 오일은 한국석유품질검사소의 석유제품 품질기준(산업자원부 고시 제2001-149호)에 고시한 증류온도에 따라 분류함으로써 각 분해생성물(가솔린, 등유, 경유, 왁스분)의 수율과 반응 조건과의 관계를 검토하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시료

본 연구에서 사용한 HDPE 시료는 삼성종합화학(주)에서 제조한 F120A로서 희백색을 띠는 원통형 모양으로 직경은 대략 3.5~3.6mm, 높이 2.8~2.9mm이고, 시료 하나의 무게는 약 16~18mg 정도 되었다. 그 주요 용도는 쇼핑백, 어망, 파이프, 포장재 등을 만드는 원료로 알려져 있다.

또한 LDPE 시료는 한화종합화학(주)에서 제조한 MB9205로서 희백색을 띠는 구형 모양으로 직경은 대략 3.8~4.0mm 이고, 시료 하나의 무게는 약 37~42mg 이었다. 그 주요 용도는 식품포장, 농업용, 공업용 포장 등에 많이 쓰인다.

2.2. 실험장치

본 실험장치는 미분반응기, 염조, 수조, 응축

기 및 진동기 등으로 구성되어 있으며, 가열 및 냉각시간을 최소한으로 줄이고, 소량의 시료로도 반응특성을 쉽게 알 수 있도록 Fig. 1과 같이 설계하였다. 실험시 반응온도까지 상승시키는데 걸리는 시간은 약 10초 정도이며, 반응온도에서 상온까지 낮추는데 걸리는 시간은 45초 정도가 소요되었다.

응축장치는 Pyrex 시험관 2개를 이용하여 첫 번째 응축기에는 약 18~20℃의 물을 순환시키고, 두 번째 응축기는 냉각장치를 설치하여 10℃ 이하의 물을 순환시켰는데, 실제 두 번째 응축기에서 응축되는 휘발분의 양은 아주 적었으며, 본 연구에 제시된 오일회수에 대한 측정자료는 첫 번째 응축기의 응축량을 기초로 한 것들이다. 또한 반응기와 첫 번째 응축기를 연결시켜주는 관에 전열선이 내장된 가열테이프를 설치하여 관 내부에서 응축이 일어나는 것을 방지하였다.

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

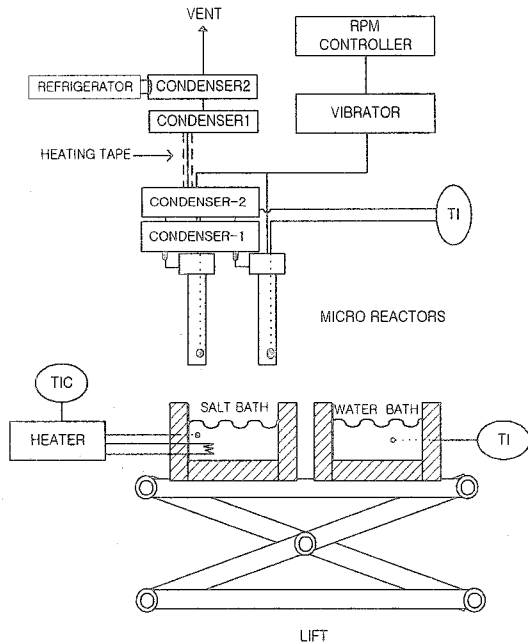


Fig. 1. Experimental apparatus for HDPE and LDPE pyrolysis.

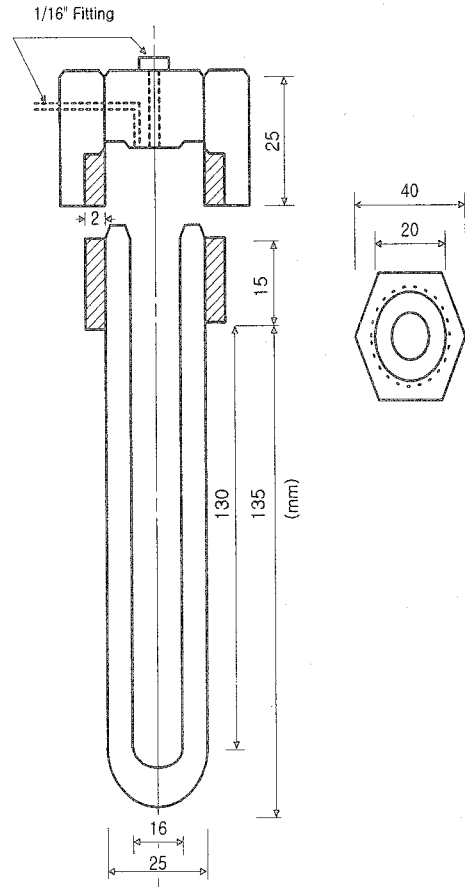


Fig. 2. Microreactor for HDPE and LDPE pyrolysis.

염조는 S.S. 316 재질의 직경 400mm, 높이 400mm의 용량을 갖고 있으며, 외부에 25.4mm 두께의 단열재를 사용하여 열 손실을 방지하였고, 온도 제어를 부착하였다. 사용된 염은 KNO_3 55.8wt.%와 $Ca(NO_3)_2$ 44.2wt.%의 혼합 용융염이며, 최초 가열시는 130~150℃의 온도에서 결정수의 방출로 기포 발생이 매우 심하였다.

진동기는 1마력의 직류모터에 속도 조절계를 부착하여 0~3600rpm까지 조절할 수 있도록 하였으며, 반응기를 상하와 좌우로 진동할 수 있도록 하였다. 실험시 반응기의 상하 진폭은 12mm, 좌우 진폭은 10mm 정도가 되었다. 열분해 반응시 진동기는 시료 상호간의 균일한 열전달과 반응기 내부의 온도 구배를 최소화하

기 위해 실험이 종료될 때까지 1500rpm의 속도로 일정하게 유지하였다.

2.3. 실험방법

먼저 개별 플라스틱의 열분해 특성을 해석하기 위해 반응온도 425, 450, 475, 500°C, 반응시간 35, 50, 65분으로 설정하여 실험을 진행시켰고, 그 다음으로 등은 열분해 시 반응시간의 영향을 규명하기 위해 반응온도 450°C, 반응시간 20, 35, 50, 65, 80분을 설정하여 실험을 실시하였다. 실험 시작 전에 염조의 온도를 목표온도까지 미리 가열시킨 후 시료 10g 가량을 2개의 미분반응기에 각각 나누어 장입한 다음, 실험대에 고정시키고 진동기를 1500rpm으로 작동시켜 미분반응기를 상하 좌우 회전시키면서 염조에 담근 후 반응을 진행시킨다. 이때 초기 염조 온도는 반응온도 보다 3°C 정도 높게 하여 미분반응기의 가열로 인해 빼앗긴 열을 충당하도록 하며, 반응이 완료될 때까지 실험온도를 일정하게 유지한다.

반응이 완료되면 진동기를 멈추고 미분반응기와 첫번째 응축기를 연결시켜주는 관을 분리한 다음 상온의 수조에 미분반응기를 담가 급격히 냉각 시킨다. 미분반응기의 온도가 상온까지 떨어지면 수조에서 꺼낸 후 실험대에서 분리한다. 한편 열분해 완료 후 생성된 액체성분의 종류 특성을 확인하기 위해 한국석유품질검사소에서 고시한 증류온도에 따라 분류한 방법을 살펴보면, 우선 175, 265, 360°C의 순서로 3개의 가열조(heating bath)를 배열하고, 생성된 액체성분이 들어있는 시험관을 먼저 175°C의 실리콘 오일조(silicon oil bath)에 20분 담근 후 꺼내어 무게를 측정한다. 그리고 265°C의 염조에 다시 시험관을 20분 담근 후 꺼내어 무게를 잰다. 동일한 방법으로 360°C의 염조에서 실험을 진행한다. 초기 오일이 들어 있는 시험관 무게에서 각 단계별 측정된 무게를 순차적으로 빼내어 감량된 무게를 기록한다.

2.4. 분석방법

본 연구에 사용된 시료를 한국석유품질검사소에서 고시한 석유제품 품질기준을 기초로 생성된 오일을 증류온도에 따라 분류하였고, 자제한 방법은 Table 1에 요약하였다.

Table 1. Classification Method of Oil

| Distillation Temp.(°C) | Room Temp. ~175 | 175~265 | 265~360 | 360~450 |
|------------------------|--|----------|---------|---------|
| Product | gasoline | kerosene | gas oil | wax |
| Remarks | vaporization more than 90wt.% at maximum temperature | | | |

3. 결과 및 고찰

3.1. HDPE의 열분해 특성

Fig. 3은 HDPE가 열분해 할 때의 전환율, 반응시간, 반응온도와 관계를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 HDPE는 450°C에서 반응시간의 변화에 따라 가장 민감한 전환율의 변화를 보여주고 있으며, 450°C이상의 온도에서 열분해가 활발하게 진행되어, 적어도 반응온도가 475°C이상은 되어야 안정적인 단계에 진입한다고 볼 수 있다. 전체적인 그래프의 경향을 살펴보면 반응온도 425°C에서의 전환율은 반응시간 35~65분 동안 5wt.% 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 HDPE 플라스틱을 열분해 할 때 90wt.% 이상의 전환율을 얻기 위해서는 반응온도는 475°C 이상, 반응시간은 60분 이상을 유지해야 된다는 사실을 알 수 있다.

Fig. 4는 HDPE가 열분해 할 때의 가스수율, 반응시간, 반응온도와 상관관계를 제시한 것이다. 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 9wt.%이고 65분에서는 8wt.%로 오히려 적었지만 그 차이는 미세하다고 판단된다. 이상의 결과를 종합해 볼 때 가스수율은 열분해 초기온도(425°C)와 활성온도(45

0℃)에서는 반응시간에 따라 많은 영향을 받지만 열분해 안정화 온도범위(475, 500℃)에서는 가스수율에 있어 반응시간의 영향이 상대적으로 미약하다고 판단된다.

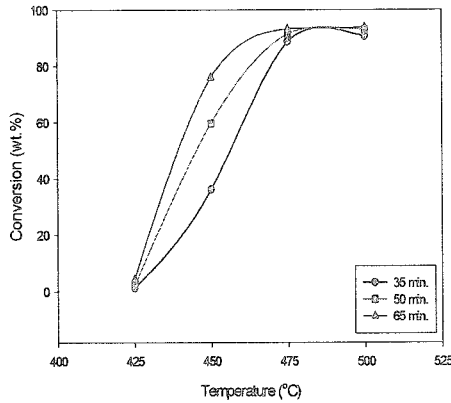


Fig. 3. Conversion change with time and temperature during the pyrolysis of HDPE.

그러나 425℃, 50분과 450℃, 50분을 비교해보면 가솔린의 수율이 1wt.%에서 12wt.%로 급격히 증가하였다. 이러한 현상은 HDPE를 열분해할 때 가솔린의 수율을 향상시키기 위해서는 적어도 450℃ 이상의 온도에서 50분 이상을 반응시켜야한다는 사실을 알 수 있다.

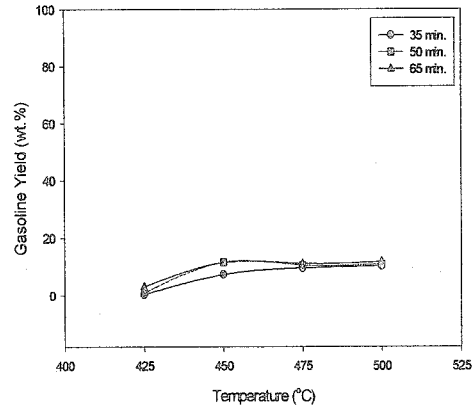


Fig. 5. Gasoline yields with time and temperature for the pyrolysis of HDPE.

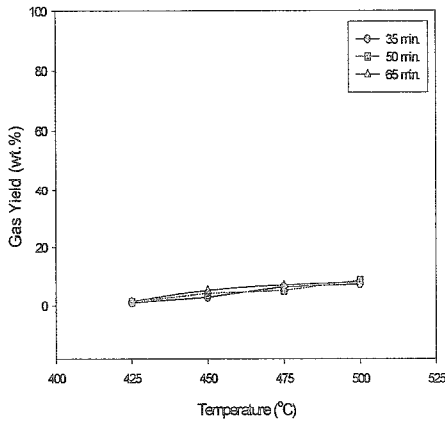


Fig. 4. Gas yields with time and temperature for the pyrolysis of HDPE.

Fig. 5는 HDPE의 열분해 시, 반응온도 및 반응시간의 변화에 따른 가솔린 수율의 변화를 나타낸 것이다. 각각의 실험온도에서 반응시간 35분대를 살펴보면 온도가 증가할수록 가솔린의 수율도 조금씩 증가하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 6은 HDPE의 열분해 시, 반응온도 및 반응시간의 변화에 따른 등유성분의 수율변화를 나타낸 것이다. 반응온도 425℃에서는 반응시간에 관계없이 등유성분이 전혀 생성되지 않았다. 이것은 425℃에서 HDPE는 열분해가 완전히 진행되지 않으며 열분해 생성물도 가스과 가솔린에 국한된다고 판단할 수 있다. 그리고 각각의 반응온도에서 반응시간 35분대를 살펴보면 가솔린과 유사하게 반응온도가 증가할수록 등유성분의 수율도 서서히 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 이러한 현상은 반응시간 50분대에서도 계속되고 있다. 그러나 425℃를 제외하고 반응시간 65분에서 등유성분의 수율은 온도와 관계없이 거의 비슷한 수준을 나타내고 있다. 이것은 HDPE를 열분해 할 때 450℃ 이상의 온도에서 반응시간 65분경과 후에는 등유성분의 생성속도가 매우 느리게 진행됨을 짐작할 수 있다. 그리고 450℃에서 등유성분의 수율이 반응시간에 가장 민감하게 영향을 받는 것을 알 수 있으며, 이러한 결과로부터 450℃ 범위부터 HDPE의 열분해가 활발하게 이루어졌음을 알 수 있다.

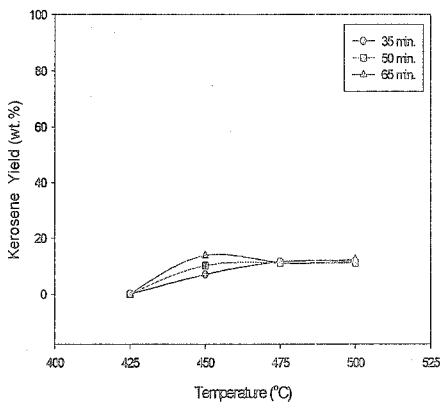


Fig. 6. Kerosene yields with time and temperature for the pyrolysis of HDPE.

한편 Fig. 7은 HDPE를 열분해 할 때의 반응 온도 및 반응시간과 경유성분의 수율과의 상관 관계를 나타낸 것이다. 등유성분의 수율과 마찬가지로 반응 온도 425°C에서 경유성분의 수율은 반응시간과 관계없이 0wt.%를 나타내었으며, 전체적인 그래프의 형태도 등유성분과 비슷한 경향을 보였다. 먼저 각각의 반응 온도에서 반응시간 35분대를 살펴보면 온도가 증가할수록 경유성분의 수율도 함께 증가하는 경향을 나타내고 있으나 50, 65분에 비해 낮은 생성량을 기록하고 있다. 그리고 반응시간 50분대에서도 온도가 증가할수록 경유성분의 수율 증가는 미비하지만 계속 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 반응시간 65분에서는 425°C를 제외하고 반응 온도에 관계없이 경유성분의 수율이 거의 일정하였다. 이것은 HDPE가 열분해 할 때 반응 온도 450°C 이상, 반응시간 65분 이후에는 경유성분의 생성량이 거의 비슷함을 짐작할 수 있다. 그리고 경유성분의 수율도 등유성분과 마찬가지로 450°C에서 반응시간에 가장 민감한 영향을 받는 것으로 나타나고 있다.

Fig. 8은 반응시간 및 반응 온도에 따른 왁스성분의 수율 변화를 보여주고 있다. 425°C에서 왁스성분의 수율은 반응시간과 관계없이 0wt.%를 기록하였고, 475°C에서 가장 높은 수치(34~35wt.%)를 나타내었다. 반응 온도가 425°C에서 475°C까지 증가할수록 왁스성분의 수율은 계속 증가하였지만, 475°C에서 500°C의 범위에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내고 있으나, 반응시간에 관계없이 거의 일정한 생성

량을 유지하고 있다. 이것은 반응 온도 475°C 이상, 반응시간 35분 이상의 조건에서 왁스성분의 수율은 반응 온도 및 반응시간에 크게 영향을 받지 않는 것으로 해석할 수 있다. 즉, HDPE 열분해 시 왁스성분은 475°C 이상의 온도에서 35분 이상을 반응시켜야만 거의 일정한 수율을 얻을 수 있다.

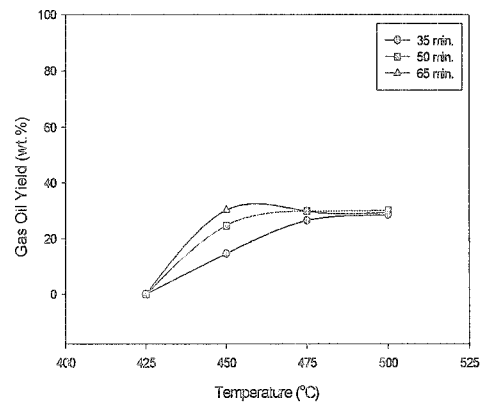


Fig. 7. Gas oil yields with time and temperature for the pyrolysis of HDPE.

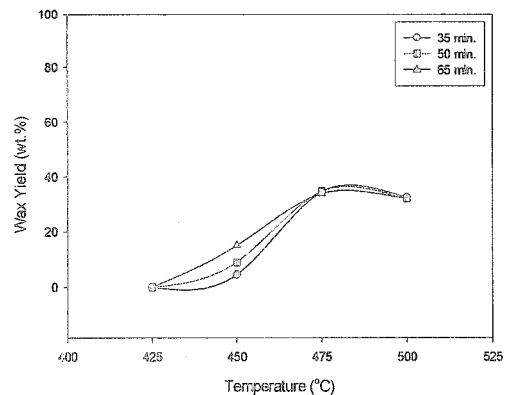


Fig. 8. Wax yields with time and temperature for the pyrolysis of HDPE.

3.2. LDPE의 열분해 특성

Fig. 9는 LDPE가 열분해 할 때의 전환율, 반응시간 및 반응 온도와의 상관 관계를 나타낸 것이다. 전체적인 그래프의 경향을 살펴보면

LDPE는 HDPE와 달리 425°C에서도 반응시간에 따라 전환율의 차이가 나타났으며, 475°C까지는 HDPE와 마찬가지로 열분해가 활발하게 진행되었다. 이와 같은 결과는 LDPE, HDPE 및 PP등의 열분해 특성을 연구한 Phae등의 연구 결과와도 일치하고 있다[16]. 425°C, 80분에서의 전환율은 25wt.% 정도였으며, 450°C, 35분에서 전환율이 50wt.%를 넘어섰다. 또한 425~475°C 사이에서는 전환율이 온도에 따라 급격히 증가하였지만, 475~500°C 사이에서는 상대적으로 커다란 변화를 관찰할 수 없었다. 이상의 결과를 종합해 보면 LDPE를 열분해 할 때 90wt.% 이상의 전환율을 얻기 위해서는 반응온도 475°C 이상, 반응시간 40분 이상을 유지해야 함을 짐작할 수 있다.

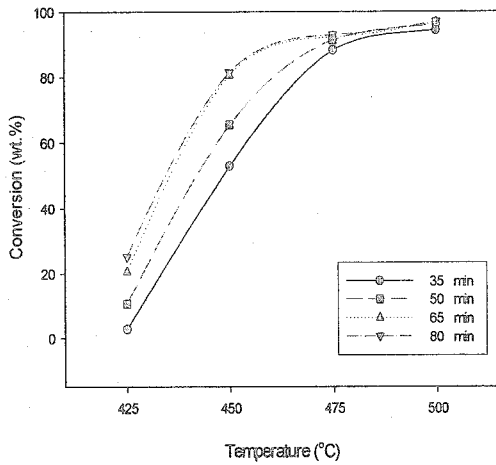


Fig. 9. Conversion change with time and temperature during the pyrolysis of LDPE.

Fig. 10은 LDPE가 열분해 할 때의 가스 수율, 반응시간, 반응온도와의 상관관계를 나타내고 있다. 전환율과 마찬가지로 425°C에서 수율은 반응시간에 따라 약간의 차이가 있으며, 반응온도가 증가할수록 가스 수율도 미세하게 증가함을 나타내고 있다. 가스 수율은 최대 10wt.% 전후로 나타났으며, 반응시간의 영향이 상대적으로 미약하다고 판단된다.

Fig. 11은 LDPE의 열분해 시 반응온도 및 반응시간의 변화에 따른 가솔린 수율의 변화를 나타내고 있다. 가솔린 수율 역시 425°C의 온도에서 시간에 따라 차이가 있었으며, 온도가 증

가함에 따라 수율도 증가하는 경향을 나타내었지만, 450°C 이상에서는 가솔린 수율이 반응온도 및 반응시간에 관계없이 가솔린의 수율은 10±3wt.%의 범위를 벗어나지 못하고 있다. 다시 말해 가솔린의 수율은 주어진 실험조건에서 큰 변화 없이 450°C 이상에서는 거의 일정한 생성량을 기록하고 있다.

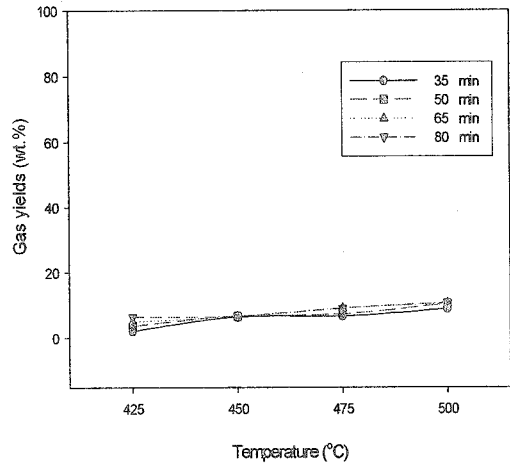


Fig. 10. Gas yields with time and temperature for the pyrolysis of LDPE.

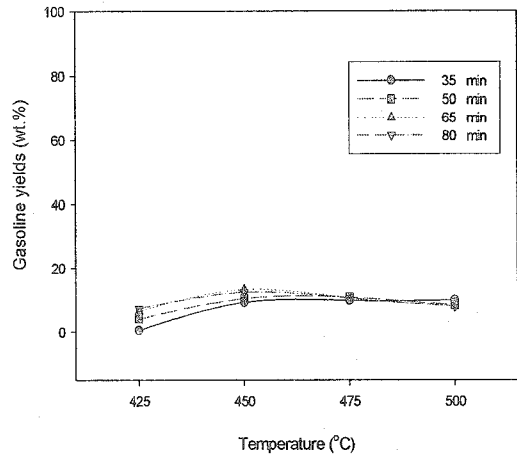


Fig. 11. Gasoline yields with time and temperature for the pyrolysis of LDPE.

35분 반응에서는 온도에 따라 가솔린 수율이 증가하였지만, 65분과 80분 반응에서는 2wt.%

감소하는 것을 확인할 수 있었는데, 이것은 반응이 지속될수록 휘발분이 증발하는 데서 기인된 것으로 볼 수 있다. 이와 같은 결과로부터 LDPE를 열분해 할 때 가솔린의 수율을 향상시키기 위해서는 450°C, 50분 이상을 반응시켜야 함을 알 수 있다.

Fig. 12는 LDPE가 열분해 시 반응온도 및 반응시간에 따른 등유성분의 수율 변화를 나타내고 있다. 우선 반응온도 425°C에서 등유성분의 수율은 반응시간에 민감하게 변화하고 있다. 또한 반응온도 425°C와 450°C에서 등유성분의 수율(10wt.%)이 가장 크게 나타났다. 그리고 475°C 이상의 온도에서는 등유성분의 수율은 13.5±0.5wt.% 범위로 거의 변화가 없었으며, 425°C에서의 시간에 따른 반응 수율을 제외하고는 HDPE와 등유성분의 수율이 비슷하게 이루어졌다.

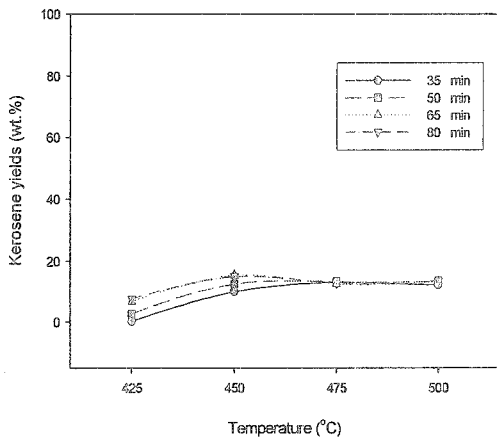


Fig. 12. Kerosene yields with time and temperature for the pyrolysis of LDPE.

한편 LDPE를 열분해 할 때 반응온도, 반응시간에 따른 경유성분의 수율변화를 Fig. 13에 나타내었다. LDPE의 경유 수율은 425°C에서 거의 변화가 없었으며, 450°C에서 시간에 따라 경유성분의 수율이 큰 차이를 나타냈다. 450°C, 35분에서 경유성분의 수율은 약 17wt.% 였으나 450°C, 80분에서 경유성분의 수율은 30wt.% 정도로 크게 증가하였다. 475°C의 온도에서는 시간에 관계없이 거의 일정한 수준(27±3wt.%)을 유지했으며, 온도가 증가할수록 점점 감소하여 500°C의 온도에서 반응시간에 관계없이 25±0.5wt.% 정도를 나타냈다. 따라서 LDPE의 경유성분의 수율

을 얻기 위해서는 적어도 450°C, 50분 이상에서 반응해야 한다고 볼 수 있다.

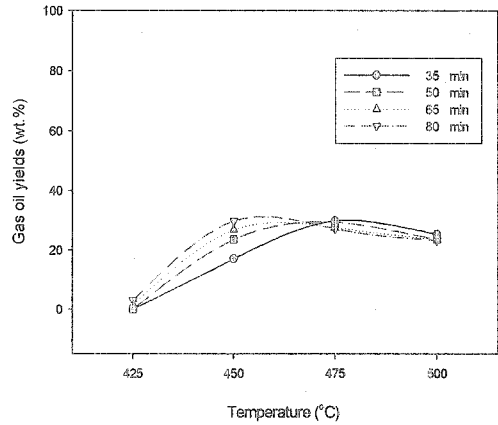


Fig. 13. Gas oil yields with time and temperature for the pyrolysis of LDPE.

Fig. 14는 반응시간 및 반응온도 변화에 따른 LDPE의 왁스성분의 수율 변화를 나타낸 것이다. 425°C에서 왁스성분의 수율은 HDPE와 마찬가지로 반응시간과 관계없이 0wt.%를 기록하였고, 반응온도가 높을수록 왁스성분의 수율도 증가하는 것으로 나타났다. 475°C까지는 증가율이 일정하였으나, 그 이상의 온도에서는 증가율이 약간 감소했다. LDPE의 왁스성분의 최대 수율은 500°C에서 약 40±2wt.% 정도였으며, 그 이상의 온도와 반응시간에서 최대 45wt.%까지 증가할 것이라 예측된다.

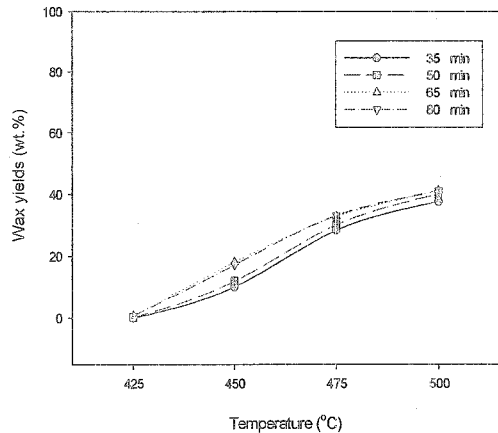


Fig. 14. Wax yields with time and temperature for the pyrolysis of LDPE.

3.3. 등온열분해 시 반응시간의 영향

HDPE와 LDPE를 각각 450℃로 등온 열분해시켜 반응시간(20, 35, 50, 65, 80분)에 따른 전환율과 오일 및 가스 생성물의 수율 관계를 비교·분석하였다.

Fig. 15는 각 시료들이 열분해 할 때 전환율과 반응시간의 상관관계를 나타낸 것이다. HDPE는 450℃에서 20분 반응시킬 때 전환율이 겨우 7~8wt.%에 머물렀지만, LDPE는 23~24wt.%의 열분해가 진행되었음을 보여주고 있다. 그러나 HDPE의 경우를 살펴보면 반응시간이 증가함에 따라 전환율도 계속 증가하여 반응시간 80분경과 후 82wt.%가 되었지만, LDPE의 경우는 반응시간의 증가에 따라 전환율이 계속 증가하였으나 450℃, 80분 반응시 LDPE의 전환율이 81.4%로 약간 낮게 나타났다. 따라서 폴리에틸렌은 450℃에서 최대 82±3wt.%의 전환율을 가진다고 예측할 수 있다. 각 시료들이 450℃에서 열분해 시 가스수율과 반응시간과의 상관관계를 Fig. 16에 나타내었다. HDPE의 경우, 반응시작 20~50분에서 가스의 양은 반응시간이 경과함에 따라 점차 증가(2→4wt.%)하였지만, 50~80분(4→5wt.%)에서는 큰 변화가 없었고, LDPE의 경우, 가스 생성량은 반응시작 35~80분 사이에서 큰 변화가 없었으며, 35분 이상에서는 전체적으로 일정한 값(6.65±0.3wt.%)을 나타내었다. 즉, LDPE의 가스 수율은 반응 시작 초기에 모두 완료되었음을 알 수 있다.

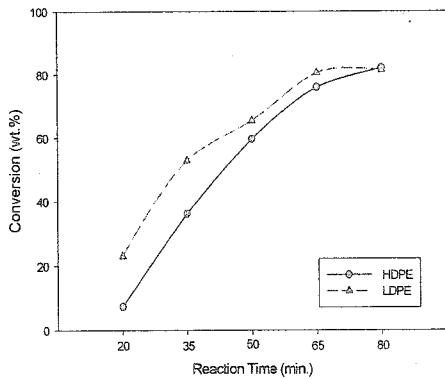


Fig. 15. Conversion yield with time during the pyrolysis of HDPE and LDPE at 450°C.

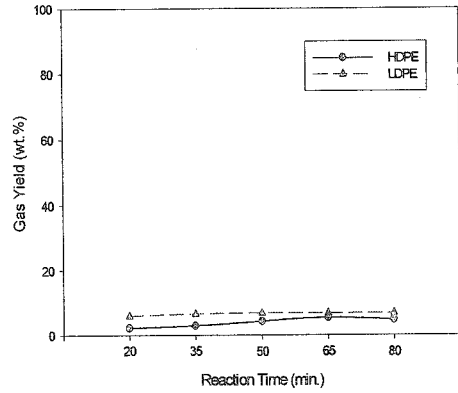


Fig. 16. Gas yields with time for the pyrolysis of HDPE and LDPE at 450°C.

한편 450℃에서 HDPE와 LDPE의 열분해 시 반응시간에 따른 가솔린의 수율 변화를 살펴보면, LDPE는 450℃의 온도에서 거의 일정한 수율을 나타내고 있는 반면, HDPE는 온도의 증가에 따라 대체적으로 증가하고 있으며, 50분 이상에서는 일정하게 유지되는 것을 확인하였다. 이에 대한 결과가 Fig. 17에 나타나있다. Fig. 18은 열분해시간에 따른 HDPE 및 LDPE의 등유 수율의 변화를 보여주고 있으며 HDPE는 반응시간에 따라 일정하게 등유 수율이 증가하였고, LDPE는 20분 반응에서도 수율이 약 10wt.% 정도를 유지하며 반응시간에 따라 서서히 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 반응시간 80분에서는 HDPE의 수율이 LDPE의 수율보다 더 크게 나타나고 있다. Fig. 19는 열분해 시간에 따른 HDPE 및 LDPE의 경유 수율의 변화를 나타낸 것으로써, 경유 수율도 등유 수율과 마찬가지로 HDPE는 반응시간에 따라 일정하게 경유 수율이 증가하였으며, LDPE는 20분 반응에서도 경유 수율이 약 7wt.% 정도에서 반응시간에 따라 서서히 증가하였고, 반응시간 50분 이상에서부터 HDPE의 경유 수율이 LDPE의 수율보다 더 높게 나타났다. Fig. 20은 열분해 시간에 따른 왁스성분의 수율의 변화를 보여주고 있으며, 왁스 성분의 수율은 HDPE와 LDPE 모두 반응시간에 따라 증가하였으며, LDPE의 수율이 HDPE의 수율보다 더 높게 나타남을 알 수 있다.

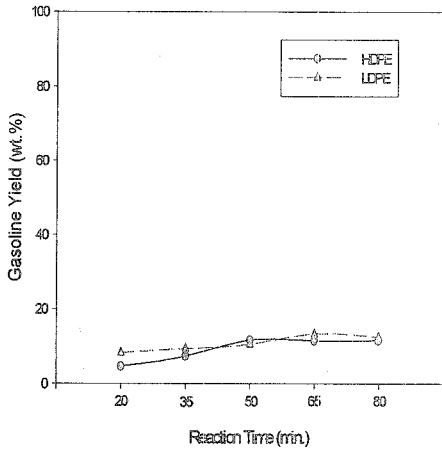


Fig. 17. Gasoline yields with time for the pyrolysis of HDPE and LDPE at 450°C.

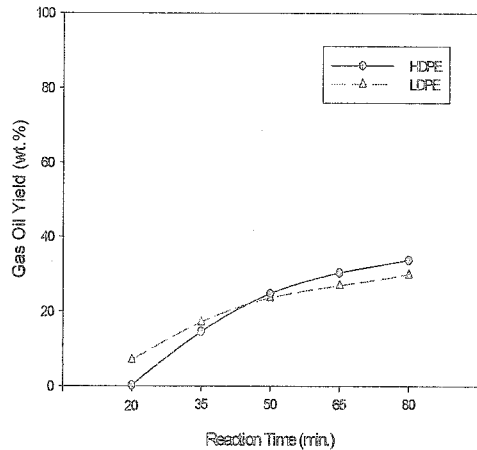


Fig. 19. Gas oil yields with time for the pyrolysis of HDPE and LDPE at 450°C.

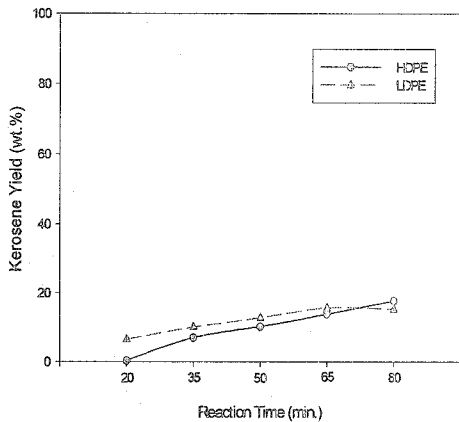


Fig. 18. Kerosene yields with time for the pyrolysis of HDPE and LDPE at 450°C.

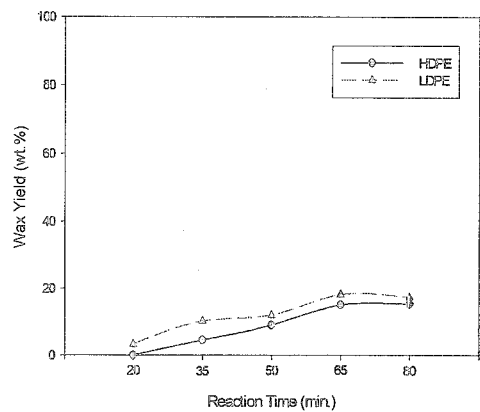


Fig. 20. Wax yields with time for the pyrolysis of HDPE and LDPE at 450°C.

4. 결론

HDPE와 LDPE를 반응시간 및 온도에 따라 희박한 산소상태에서 실험초기부터 목표온도로 급격히 열분해 시켜 전환율, 오일 수율 및 가스 수율 등의 변화를 비교·분석하였으며, 각 시료들이 등은 열분해할 때 반응시간의 영향을 해

석하였고, 생성된 액체성분을 한국석유품질검사소에서 고시한 증류온도에 따라 분류한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. HDPE는 425°C에서 열분해가 거의 진행되지 않았으며, 450°C 부근의 온도에서 급격히 활성화되었다. 그리고 90wt.% 이상의 전환율을 얻기 위해서는 반응온도는 475°C 이상, 반응

- 시간은 65분 이상을 유지해야 하며, 생성물로부터 얻어진 각 성분의 양은 왁스분이 가장 많으며, 그다음 경유, 등유, 가솔린 순으로 되어 있다. 열분해 온도가 450°C에서 475°C, 500°C로 증가함에 따라 생성물의 주요 성분이 경유에서 왁스로 바뀌었으며, 이것은 왁스 성분의 열분해가 475°C 보다 낮은 온도에서는 잘 이루어지지 않음을 의미한다.
- LDPE시료는 425°C의 온도에서도 열분해가 시간에 따라 활발히 진행되며, 475°C 35분에서도 90wt.% 정도의 전환율을 얻을 수 있었다. 가스 및 가솔린 그리고 등유의 수율은 425°C의 온도에서도 시간에 따라 차이가 있었으며, 가솔린의 수율은 주어진 실험조건에서 큰 변화 없이 450°C 이상에서는 거의 일정한 생성량을 기록하였다고 볼 수 있다. 열분해 온도가 475°C 이상으로 변화하면서 경유성분의 수율은 약 4wt.% 낮아졌고, 상대적으로 왁스성분의 수율은 온도상승에 비례하여 증가하였다.
 - 450°C의 등온 열분해 시 HDPE와 LDPE의 반응시간에 따른 전환율 및 오일, 가스 생성물의 수율 변화를 비교·분석하였을 때 대체적으로 LDPE의 수율이 더 높았으며, 열에 대한 분해속도가 HDPE보다 빠르게 나타났음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2005학년도 충북대학교 학술연구 지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음 (This work was supported by the research grant of the Chungbuk National University in 2005).

참고문헌

- R. Miranda, H. Pakdel, C. Roy, and C. Vasile, Vacuum Pyrolysis of Commingled Plastics containing PVC II. Product Analysis, *Polym. Deg. Stab.*, **73**, 47 (2001).
- K. Ramdoss and R. Tarrer, High-temperature Liquefaction of Waste Plastics, *Fuel*, **77**(4), 293 (1998).
- M. V. S. Murty, P. Rangarajan, E. A. Grulke, and D. Bhattacharyya, Thermal Degradation/Hydrogenation of Commodity Plastics and Characterization of Their Liquefaction Products, *Fuel Processing Technology*, **49**, 75 (1996).
- P. T. Williams and E. A. Williams, Fluidised Bed Pyrolysis of Low Density Polyethylene to Produce Petrochemical Feedstock, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **51**, 107 (1999).
- D. S. Ryu, S. S. Kweon, H. S. Lee, and C. K. Lee, Continuous Pyrolysis of Plastic Wastes, *J. Kor. Soc. Environ. Engineers*, **23**(2), 207 (2001).
- J. Hayashi, T. Nakahara, K. Kusakabe, and S. Morooka, Pyrolysis of Polypropylene in the Presence of Oxygen, *Fuel Processing Technology*, **55**, 265 (1998).
- G. Luo, T. Suto, S. Yasu, and K. Kato, Catalytic Degradation of High Density Polyethylene and Polypropylene into Liquid Fuel in a Powder-particle Fluidized Bed, *Polym. Deg. Stab.*, **70**, 97 (2000).
- R. Miranda, J. Yang, C. Roy, and C. Vasile, Vacuum Pyrolysis of Commingled Plastics containing PVC I. Kinetic Study, *Polym. Deg. Stab.*, **72**, 469 (2001).
- J. A. Conesa, R. Font, A. Marcilla, and A. N. Gracia, Pyrolysis of Polyethylene in a Fluidized Bed Reactor, *Energy & Fuel*, **8**, 1238 (1994).
- B. A. Hegberg, W. H. Hallenbeck, and G. R. Brenniman, Plastics Recycling Rates, *Resour. Conserv. Recycling*, **9**, 89 (1993).
- M. V. S. Murty, E. A. Grulke, and D. Bhattacharyya, Influence of Metallic Additives on Thermal Degradation and Liquefaction of High Density Polyethylene (HDPE), *Polym. Deg. Stab.*, **61**, 421 (1998).

12. D. S. Scott, S. R. Czernik, J. Piskorz, and A. G. Radlein, Fast Pyrolysis of Plastic Wastes, *Energy & Fuel*, 4, 407 (1990).
13. J. A. Conesa R. Font, A. Marcilla, Comparison between the Pyrolysis of Two Types of Polyethylenes in a Fluidized Bed Reactor, *Energy & Fuel*, 11, 126 (1997).
14. H. J. Yu, S. Y. Park, and B. H. Lee, Liquefaction Characteristics of HDPE, PP and PS by Isothermal Pyrolysis, *J. of Kor. Oil Chemists' Soc.*, 19(3), 198 (2002).
15. H. J. Yu, S. Y. Park, and B. H. Lee, Liquefaction Characteristics of PP by Pyrolysis, *J. of Kor. Oil Chemists' Soc.*, 19(4), 258 (2002).
16. C. G. Phae, Y. S. Kim, C. H. Jo. and U. S. Pyoun, Assessment of Practical use of Recycling Oil from the Pyrolysis of Mixed Waste Plastics, *J. of Energy Engineering*, 14(2), 159 (2005).