

## 플라스틱 열분해의 생성물 회수특성

### I. PS, HDPE, ABS의 열분해

김영성 · 조성호 · 손재익

한국에너지기술연구소 에너지환경연구부  
(1991년 6월 5일 접수, 1992년 4월 16일 채택)

## Product Recovery from Plastics Pyrolysis

### I. Pyrolysis of PS, HDPE and ABS

Young Sung Ghim, Sung Ho Cho and Jae Ek Son

*Energy and Environment Research Division, Korea Institute of Energy Research,  
P.O. Box 5 Daedeok Science Town, Taejeon 305-343, Korea*

(Received 5 June 1991; accepted 16 April 1992)

## 요 약

Tray 형태의 용기에 10 g 단위의 PS, HDPE, ABS 등 시료를 담아 질소분위기에서 열분해에 따른 가스와 오일의 회수특성을 조사하였다. 회수속도 측면에서나 회수량 측면에서나 오일의 회수를 위하여는 시료가 가열되는 중에 대부분의 분해가 일어날 수 있도록 반응기의 온도는 가열 중 분해속도가 최대가 되는 온도 이상으로 설정하는 것이 유리하였다. 시료별 가스와 오일의 회수는 실험조건보다 구조특성에 기인하는 바가 컸으며, PS의 분해가 단량체 단위로 진행되어 가스발생이 미미한 반면 HDPE의 지방족은 쉽게 저분자 가스성분으로 분해되었다.

**Abstract**—Ten grams of PS, HDPE, or ABS contained in a tray-type sample holder were pyrolyzed in the nitrogen atmosphere in order to investigate the recovery of gas and oil from plastics pyrolysis. Preferably, temperatures higher than the temperature at which the rate of product generation was maximum during heating the sample, could result in both higher rate and larger amount of oil recovery. Yields of gas and oil depended more on the molecular structure of the sample than on the experimental conditions. Degradation of PS proceeded on the monomer base so that only a little gas was produced while the aliphatics of HDPE were easily decomposed to gaseous components of low molecular weight.

## 1. 서 론

페플라스틱의 활용은 대상물질 및 처리특성에 따라 보통 다음과 같이 4가지 형태로 구분할 수 있다[1]. (1) 1차활용-제조공정에서 곧바로 발생한 비교적 균일하고 이물질이 섞이지 않은 플라스틱 폐기물은 동일공정이나 유사공정을 통하여 그대로 재생 이용될 수 있다. (2)

2차활용-페플라스틱 혼합물을 열처리하거나 화학처리하여 값이 낮은 제품을 생산한다. 이론적으로는 모든 플라스틱 폐기물과 플라스틱 혼합 폐기물이 대상이 될 수 있고, 그만큼 다양한 방법들이 제시되고 있으나 경제성있는 공정설정과 제품생산이 쉽지 않은 것이 보통이다. (3) 3차활용-열분해나 화학적 분해에 의하여 화학공업의 원료나 연료물질을 생산한다. 화학적 분해는

비교적 깨끗하고 균일한 일부 단일폐기물을 대상으로 시도되고 있다. (4) 4차활용-소각에 의하여 에너지를 회수한다. 가장 단순하고, 처리 측면에서 가장 효율적일 수 있으나 페플라스틱의 전용처리라는 급격한 연소에 따른 고온현상과 유독가스 발생이 어려운 문제들이다.

열분해는 1차활용을 제외하고는 페플라스틱의 유용성을 극대화할 수 있는 최선의 처리법 중의 하나로 평가되고 있다[2]. 그러나 주로 일본에서 공정개발이 활발한 것으로 알려져 있으나 많은 공정들이 확인되지 않고 있으며 확인된 일부공정도 아직까지 경제성이 완전히 확보되지 못한 상태이다[3]. 소각을 제외한 모든 페플라스틱 활용방안이 그러하지만 열분해 공정의 문제도 크게 두 가지로 나누어 볼 수 있다. 하나는 공정의 비용에 상응하는 유용한 생성물의 회수와 또 하나는 공정에 적합한 원료 폐기물의 안정적 공급이다.

폐기물을 원료로 하는 열분해 공정의 특징은 고급공정이라는 점과 환경측면에서 가장 안전한 처리법 중의 하나라는 점으로 요약할 수 있다[4]. 후자의 특징도 매우 중요함에는 틀림이 없으나 1991년 현재의 시점에서 환경측면은 1차적 고려대상이 아니다. 따라서 값비싼 고급공정의 경제수지를 생성물의 유용성을 토대로 충족시켜야 하나 일본 등 선진국의 예를 보아 쉬운 일이 아니며, 이같은 사실은 양질의 폐기물인 페플라스틱의 경우도 예외가 아니다.

그럼에도 페플라스틱은 다른 어느 폐기물보다 발열량이 높고 원료물질의 성질이 잘 알려져 있으며 무엇보다도 현대는 플라스틱의 시대이다. 열분해는 공정의 구성에 따라 가스나 오일, 심지어는 char에 이르기까지, 저장이 가능한 연료부터 화학공업의 원료까지 다양한 물질을 회수할 수 있다. 문제는 이들을 어떠한 방식으로 연결시키느냐이며 어떠한 방향으로 유도할 때 효율을 극대화할 수 있는나 이다.

본 논문은 10 g에서 30 g 단위의 시료를 열분해할 수 있는 lab scale 장치를 이용하여 플라스틱 열분해 생성물의 회수특성을 살피고자 한 것이다. Bench 및 pilot scale의 공정시험에 앞서 1단계 TGA 실험[5-7]의 연장선상에서 플라스틱 열분해의 반응특성을 이해하고 공정의 설계 및 운전에 필요한 기초자료를 획득하는 것이 본 논문의 목적이다. 먼저 PS, HDPE, ABS 열분해의 생성물 회수율을 조사하고, PVC의 열분해는 HCl 분리라는 또다른 측면이 있으므로 별도의 논문에서 다루고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료

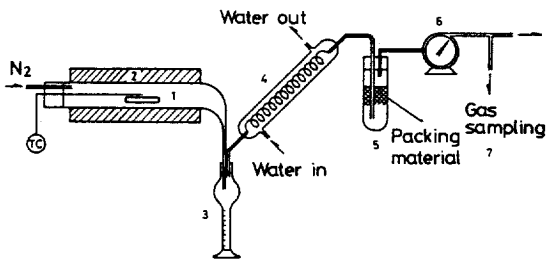


Fig. 1. Schematic diagram of lab-scale plastics pyrolysis system.

- |                       |                  |
|-----------------------|------------------|
| 1. Reactor            | 2. Heater        |
| 3. Graduated cylinder | 4. Condenser     |
| 5. Gas washing bottle | 6. Wet gas meter |
| 7. Gas sampler        |                  |

HDPE는 대한유화의 M690을, PS와 ABS는 각기 (주) 력키의 25SP와 HF350을 사용하였다. 모두 10-20 mg 정도의 bead형태였으며 분자량은 대략 10만 내지 20만이었다.

### 2-2. 장치

Fig. 1은 가스와 오일의 회수성조사를 위한 lab scale 열분해 실험장치의 구성요소를 표시한 것이다. 열분해반응기는 시료를 담은 quartz tray와 이를 포함하는 quartz tube로 구성되는데, 전반적인 크기는 Du Pont 951 TGA의 quartz tube와 sampling pan을 모사하였다. Quartz tray의 내부용적은 45 mL, 그러나 시료의 bulk density가 1에 못미쳐 실험이 가능한 시료의 최대무게는 30 g 정도였다. 생성된 휘발분의 2차분해를 방지하기 위하여 수평의 tray 내에 시료를 가능한 한 바닥에 고르게 분포시켰으며, 일단 생성된 휘발분은 곧바로 시료층 위의 질소가스 흐름을 타고 quartz tube의 유연한 선을 따라 반응기 바깥으로 유출되도록 하였다. 반응기의 온도는 최고 1,100°C까지 유지가 가능하였고, 1, 5, 10, 20, 50, 100°C/min로 setting하여 1,000°C까지 가열하였을 때 실제 반응기 내의 온도상승은 furnace overshoot의 영향으로 1.06, 6.05, 11.7, 22.7, 56.9, 114.6°C/min를 기록하였다.

오일회수 측정을 위한 graduated cylinder는 윗부분을 볼록하게 부풀림으로써 quartz tube로부터 휘발분이 급격히 넘어와도 시간에 따른 회수량을 읽는데 무리가 없도록 하였다. 휘발분 응축장치로는 Graham condenser 2개를 이용하여 앞의 condenser에는 약 27°C의 물을 순환시키고 뒤의 condenser에는 10°C 주변의 수도물을 순환시켰는데, 실제 두번째 condenser에서 응축되는 휘발분의 양은 아주 작았으며 본 논문에 제시된 거의

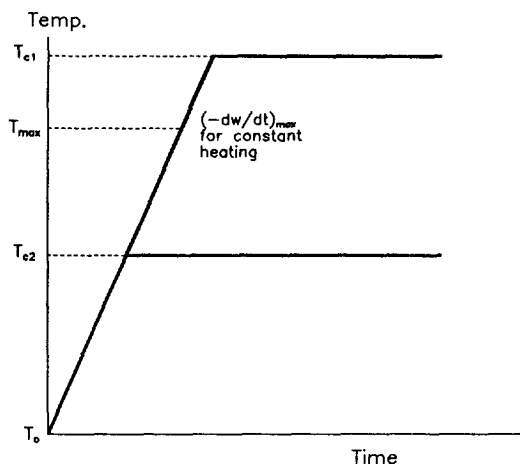


Fig. 2. Illustration of two types of heating method.

모든 오일회수 측정자료는 첫번째 condenser의 응축량을 토대로 한 것들이다. Quartz tube 출구부터 graduated cylinder의 상부 부풀린 부분까지, 그리고 condenser 입구까지는 300 W 용량의 heating tape를 감아 휘발분의 응고를 최대한 방지하였다.

가스세척은 800 ml의 pyrex병에 물과 함께 플라스틱 충전재를 담아 유입가스에 잔류하는 탄화수소를 제거함과 동시에 수분을 포화시켜 wet gas meter 이용에 무리가 없도록 하였다. Wet gas meter는 내부가 stainless steel로 제작되어 유독가스에도 어느 정도의 내구성을 지닌 것이었다. Quartz tube를 포함한 초자기구들은 가능한 부위마다 joint를 달아 분해가 용이하도록 하였으며, 실험이 끝난후 실험기구들은 길이 60 cm, 너비 40 cm, 높이 20 cm의 대형 ultrasonic cleaner에서 아세톤으로 세척하였다.

### 2-3. 방법

300 ml/min로 질소를 통과시키며 질소분위기에서 열분해를 행하였다. 반응기 내 산소를 제거하기 위하여 시료 투입후 질소가 흐르는 가운데 약 30분정도 기다린 후 실험을 시작하였는데, 이 때 기록된 질소의 유량을 base로 하여 가스생성을 조사하였다.

가열은 원료물질이 실제 공정의 반응기 내에서 겪게 되는 온도변화를 고려하여 Fig. 2와 같이 2가지 방법으로 실시하였다. 첫째는 실제 반응기의 온도가 충분히 높아 원료물질이 가열되는 중에 대부분의 분해가 일어나는 경우이다. 여기서 대부분의 분해란 분해속도가 최대가 되는 지점을 지나 반응이 진행됨을 의미하며, 이 때 주요변수는 가열속도가 된다. 본 연구에서는  $T_{c1}$ 을 1,000 °C,  $T_0$ 를 50°C로 하여 반응기 내 온도가  $T_{c1}$ 에 도달하는

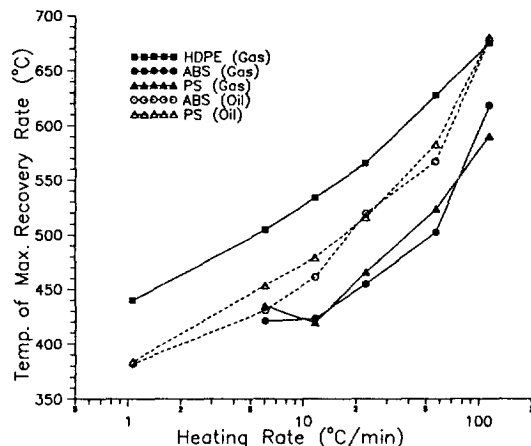


Fig. 3. Temperature of maximum recovery rate as a function of heating rate. Sample weight 10 g.

즉시 실험을 중지하였는데, 본 논문에서는 이같은 형태의 실험을 '가열실험'이라 지칭하였다.

두번째는 실제 반응기의 온도가 낮아 원료물질의 온도가 반응기의 온도와 평형에 도달한 상태에서 대부분의 분해가 일어나는 경우이다. 이 경우 주요변수는 등온까지의 가열속도, 등온온도 및 반응시간 등이 된다. 본 연구에서는 가열속도는 10°C/min로, 반응시간은 60분으로 고정시키고 등온온도의 영향만을 관찰하였으며 이같은 형태의 실험을 '등온실험'이라 지칭하였다.

## 3. 결 과

### 3-1. 가열방식에 따른 회수성의 차이

원료물질의 가열을 어떠한 방식으로 행하느냐는 반응기의 온도를 얼마로 setting하느냐와 연관된 문제이다. 가열실험이 등온실험보다 유리하다면 반응기의 온도가 최소한  $T_{max}$ 보다 높아야 하며 만일 등온실험의 결과가 보다 바람직하다면 당연히 반응기의 온도는  $T_{max}$  이하로 낮게 유지하여야 할 것이다. Fig. 3은 가열속도에 따른  $T_{max}$ 의 변화를 살펴본 것이다. 앞서 TGA 결과와 유사하게[5] log scale의 가열속도 증가에 따라 위로 오목한 형태를 취하고 있는데 시료의 무게가 10 mg 단위에서 10 g 단위로 변화에 따라  $T_{max}$ 도 특히 가열속도가 클 경우 100°C 이상 높아지고 있다. 가스의 회수보다 오일의 회수 온도가 높은 이유는 graduated cylinder에서 회수속도가 최대일 때 반응기 온도에는 condenser 및 graduated cylinder로부터 오일이 회수되는 시간이 포함되기 때문이다.

Fig. 4는 등온온도에 따라 오일의 최대회수속도와 최

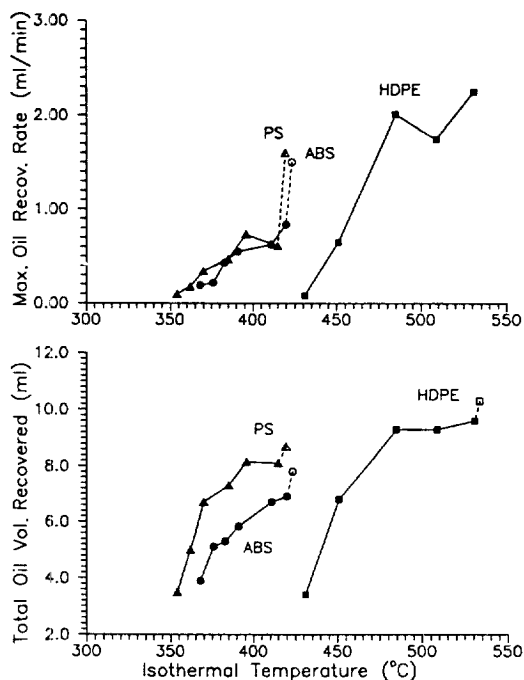


Fig. 4. Maximum oil recovery rate and total volume of recovered oil as a function of isothermal temperature. Open symbol represents a value at  $T_{max}$  with a constant heating rate, 10°C/min in this case. Sample weight 10 g.

종회수량을 조사한 결과이다. 흰 점들은 10°C/min로 계속 가열하였을 때  $T_{max}$ 에서의 회수속도와 회수량을 나타낸 것이다. 등온온도가 높아짐에 따라 회수속도 및 회수량이 증가하기는 하나 계속 가열하였을 때의 값보다 낮다. 특히 최대회수속도의 경우 ABS와 PS의 가장 높은 등온온도가 420°C와 415°C로  $T_{max}$  423.4°C와 419.6°C에 비하여 4°C 내외, 10°C/min로 계속 가열할 때 20초 정도의 시간 차이임에도 회수속도는 ABS가 0.84 대 1.5, PS가 0.61 대 1.6 ml/min로 현저한 차이를 보이고 있다. 즉, 계속가열이 등온유지보다 월등히 유리하며 연속공정에서 중요한 회수속도의 관점에서 더욱 그러하다.

오일의 회수만을 조사한 이유는  $T_{max}$  이하로 등온을 유지할 경우 가스의 발생이 미미하여 base가 되는 질소의 유량을 제외한 발생량을 정확히 추적하기 어려웠기 때문이다. 등온실험의 또다른 특징은 온도가 낮음에 따라 미반응 잔류물이 상당량 발생된다는 점인데 이 역시 불리한 조건이다[8]. Fig. 3 및 4의 계속가열 회수속도 부분에 HDPE 생성오일 자료가 포함되지 않은 것은 HDPE 생성오일이 paraffin으로 급격히 발생되는

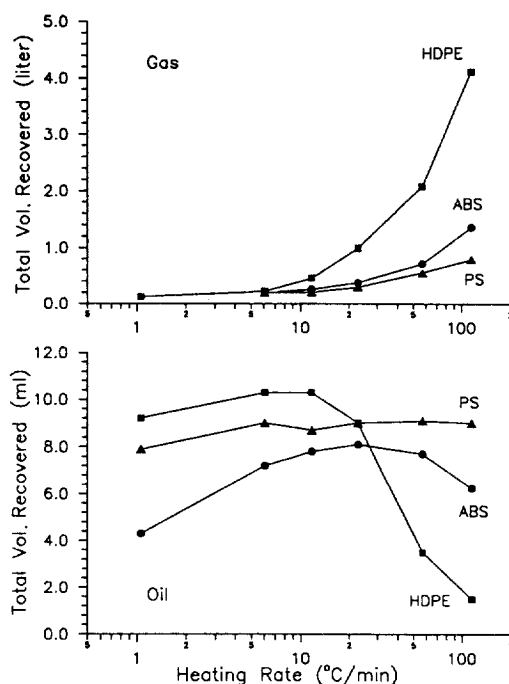


Fig. 5. Total volume of product recovered as a function of heating rate. Sample weight 10 g.

데 비하여 응고도 빨라 시간에 따른 오일회수를 측정치 못하였기 때문이다.

### 3-2. 가열속도에 따른 오일의 회수

보편적으로 가열속도를 빠르게 하면 생성된 휘발분이 보다 저분자의 gas와 carbon rich 성분으로 이차 분해될 기회가 작아짐으로써 오일의 회수가 증가되는 것으로 알려져 있다[9]. 실제 Occidental의 연구팀들은 도시폐기물을 대상으로 급속가열(flash pyrolysis)을 실현함으로써 오일의 회수율을 40%까지 높일 수 있었다[10]. 오일은 가스보다 부피가 작고 성분에 따라 유용성이 다양하며 상대적으로 낮은 온도에서 회수될 수 있다는 유리함때문에 가능하다면 생성물을 오일의 형태로 유도하고자 하는 것이 전환공정(conversion technology)의 일반적인 경향이다.

Fig. 5는 가열속도에 따라 gas와 오일의 최종회수량을 조사한 결과이다. 1-100°C/min까지 변화시킨 본 연구의 실험범위 내에서는 가열속도가 높아짐에 따라 PS의 오일회수가 약간씩 증가할 뿐 ABS와 HDPE 오일은 초반의 증가에도 불구하고 가열속도가 높을 때 오히려 감소하고 있다. 특히 HDPE의 경우 가열속도 50-100°C/min 범위에서 오일의 회수가 급격히 감소하는

Table 1. Analysis conditions of gas chromatograph

	Simulated distillation	PIONA
Column	OV-101 30.5 cm L × 3 mm O. D.	AC PIONA
Detector	FID	FID
Temperature		
Injection port	120°C	120°C
Column	5°C/min from 50 to 300°C 40 min at 300°C	Multiple programming
Detector	350°C	150°C
Carrier gas	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , He

대신 가스의 증가가 뚜렷하다.

이같은 플라스틱의 분해경향은 그 구조특성에 기인하는 것으로 생각되고 있다. 즉, 석탄이나 도시폐기물 중 천연물들은 분해가 어렵고 전체적으로 서서히 진행되어 생성된 휘발분이 이동하며 겪게 되는 이차반응이 중요한 반면, 플라스틱의 분해는 열전달저항 및 용융 등의 영향으로 초기의 time lag는 있지만 일단 시작된 분해반응은 급격하여 가열속도의 영향도 분출되는 휘발분이 이미 상승된 외부온도에 노출되는 형태로 작용한다는 것이다.

PS는 repeating unit에 벤젠고리가 포함되어 있어 고온에서도 일부만이 파쇄될 뿐 대부분이 오일의 형태로 남는데 비하여 HDPE의 지방족은 분해가 진행됨에 따라 생성물의 분자량이 점차 감소하며 C<sub>4</sub> 이하의 가스분율도 증가된다. ABS는 절반이상의 방향족 styrene부분과 지방족의 butadiene, 지방족에 가까운 acrylonitrile부분이 혼합되어 있음으로 말미암아 PS와 HDPE의 중간경향을 보이게 된다. 이같은 사실은 생성오일의 조성을 살펴봄으로써 보다 상세히 알아볼 수 있다.

### 3-3. 생성오일의 조성

계의 free energy 변화로써 추적한 PS 분해반응의 최종생성물은 벤젠과 styrene monomer이며 HDPE 분해반응의 최종생성물은 메탄과 벤젠으로 나타나고 있다 [1]. Fig. 6은 ASTM-D2887의 모사증류법에 의하여 시료별 생성오일 구성성분의 비등점 분포를 조사한 결과이다. GC는 HP5930, OV-101 column을 이용하였는데 분석조건은 Table 1에 정리하였다.

Fig. 6(a) PS 생성오일의 비등점 누적분포를 살펴보면 150°C부근의 급격한 증가가 가장 두드러지는데 styrene monomer의 비등점인 145.6°C에 해당되는 부분에서의 변화이다. 뿐만 아니라 PS 생성오일은 300°C와 390°C 부근에서도 각기 단계별 변화를 보여 PS의 분해가 단

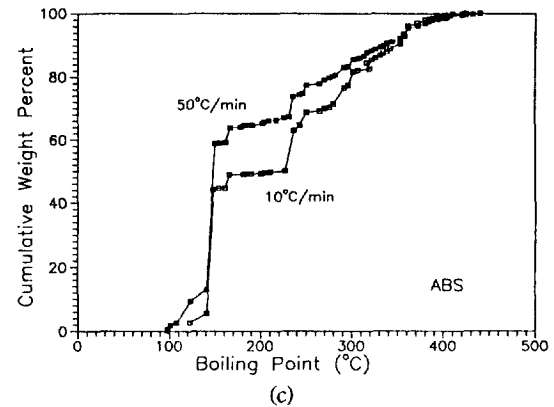
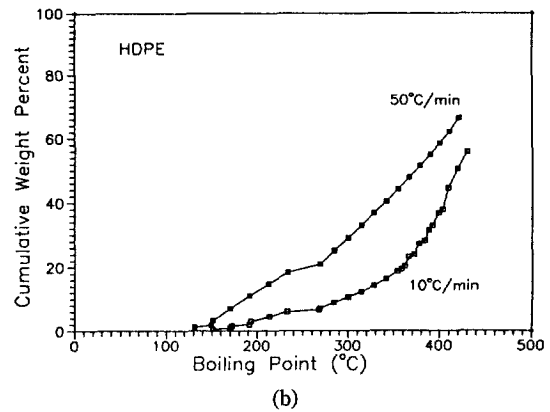
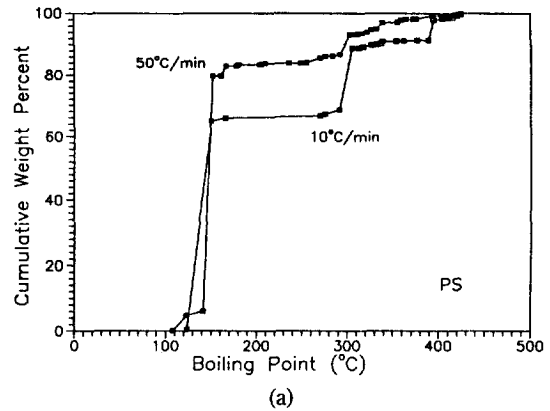


Fig. 6. (a) Boiling point distribution of PS pyrolysis oil.  
(b) Boiling point distribution of HDPE pyrolysis oil.  
(c) Boiling point distribution of ABS pyrolysis oil.

량체를 중심으로 진행됨을 암시하고 있다. 가열속도가 50°C/min로 커짐에 따라 단량체의 수율이 더욱 높아지고 있으나 가스생성으로 이어지는 단량체 이하의 성분증가는 미미하다. Table 2는 GC에서 PIONA column을

Table 2. Analysis of PS pyrolysis oil taken from an experiment with 10°C/min(wt%)

Carbon #	Paraffins	Naphthenes	Aromatics	Totals
3	-	-	-	-
4	-	-	-	-
5	.04	-	-	.04
6	.05	-	.01	.07
7	-	-	.87	.87
8	-	-	58.71	58.71
9	-	.08 <sup>a</sup>	1.92	1.99
10	-	-	.27	.27
11	-	.11 <sup>b</sup>	-	.11
	.10	.19	61.78	62.06
Poly N		3.11		3.11
>200°C				34.82
				100

<sup>a</sup>saturated, <sup>b</sup>unsaturate

이용하여 10°C/min때 PS 생성오일의 구성성분을 분석한 결과이다. 단량체의 분율이 58.7%로 나타나 있으나 paraffin은 C<sub>5</sub>와 C<sub>6</sub>를 합하여도 0.1%에 불과하다.

반면 Fig. 6(b)의 HDPE 생성오일의 비등점 누적분포는 우선 300°C 이상 중질분의 분율이 높아 PS 생성오일의 분포와는 대조적이다. 분포곡선도 연속적으로 변하여 분해가 임의적임을 표시하고 있다. 분포곡선이 중간에서 끊긴 이유는 본 연구에서 사용한 OV-101 시스템의 calibration limit가 대략 n-paraffin의 탄소수 27의 비등점에 해당하는 420°C 정도였기 때문이다. 가열속도가 커짐에 따라 비등점이 낮은 성분의 분율이 급격히 높아져 가스 발생도 증가할 것임을 암시하고 있다.

Fig. 6(c)는 ABS 생성오일의 비등점 누적분포를 나타낸 것이다. PS 생성오일에 비하여 styrene monomer의 분율이 작음에도 ABS 전체의 절반이상을 차지하는 styrene의 영향으로 전체적인 모습은 PS 생성오일의 분포를 닮고 있다. 250-300°C 이상 중질분의 분포는 HDPE에서와 같이 연속적으로 변화하고 있으며 비등점이 styrene monomer 이하인 분율도 PS보다 높다.

#### 4. 결 론

Quartz tube 내 quartz tray에 HDPE, PS, ABS 등 시료 10 g을 담고 tube furnace로 가열하며 질소분위기에서 열분해 가스와 오일의 회수성을 조사하였다. 원료물질이 실제 반응기에서 겪게 되는 온도변화를 고려하여 분해속도가 최대가 되는 온도이상으로 계속 가열할 경우와 최대온도 이하에서 등온을 유지할 경우의 두 가지를 시험하였다. 오일의 회수성을 토대로 살펴본

결과 계속가열이 등온유지보다 회수속도뿐 아니라 최종회수량 측면에서도 유리하였으며 특히 연속공정에서 중요한 회수속도의 차이가 컸다. 이는 원료물질이 반응기 내에서 가열될 때 예상되는 가열속도 조건에서 분해속도가 최대가 되는 온도 이상으로 반응기의 온도가 설정되어야 함을 의미하는데, 이같은 온도는 가열속도가 클수록 시료량이 많을수록 높아진다.

시료별 가스와 오일의 회수는 실험조건에 따라서도 변하였으나 구조적 특성에 따라 결정되는 시료별 차이가 훨씬 컸다. 본 연구의 실험범위 내에서 PS는 분해가 진행됨에 따라 단량체 중심의 경질유 수율이 늘어날 뿐 가스의 발생은 미미하였던 반면 HDPE에서 분해의 진행은 곧바로 가스수율의 증가로 이어지고 있었다. 이같은 현상은 PS repeating unit에 포함된 벤젠고리의 파쇄가 쉽지 않아 PS분해가 단량체 중심으로 진행되는 반면 HDPE의 지방족은 저분자의 가스성분으로 용이하게 분해되는 때문으로 생각되었다. 따라서 오일의 수율을 높이기 위하여 급속가열을 하여야 한다는 석탄이나 도시폐기물에서의 일반이론은 플라스틱의 열분해에는 해당되지 않았는데, HDPE의 경우 가열속도가 10°C/min 이하일 때에는 가열속도에 따라 오일의 회수가 증가하는 경향을 보였으나 50-100°C/min에서는 오일의 수율이 급격히 감소하는 대신 가스의 발생이 증가하였다.

#### 감 사

본 연구는 동력자원부 대체에너지 기술개발사업의 일환으로 수행된 것입니다. 연구비를 지원한 동력자원부 및 담당기관에 감사드리며, 시료를 공급하여준 력기중앙연구소, 오일의 성분분석을 도와준 금동정유 대산연구소와 한국에너지기술연구소 선도원 박사에게도 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Leidner, J.: "Plastics Waste. Recovery of Economic Value", Marcel Dekker, New York, NY(1981).
2. Cheremisinoff, P. N. and Morresi, A. C.: "Energy from Solid Wastes", Marcel Dekker, New York, NY, Chap. 10(1976).
3. 김영성 : 제 6차 KAIST 토목공학과 환경분야 산학협동 공개강좌 "폐기물의 소각 및 청정에너지화 기술", 7/1-3(1991).
4. Buekens, A. G. and Schoeters, J. G.: *Conservation & Recycling*, 9, 253(1986).

5. 김영성 : 화학공학, **29**, 503(1991).
6. 김영성 : 화학공학, **29**, 752(1991).
7. 김영성 : 화학공학, **30**, 133(1992).
8. 김영성 외 : “폐기물의 열분해 반응연구(II)”, 대체 에너지 기술개발사업 보고서 901D104-103FG, 동력자원부(1991).
9. Howard, J. R.: in Elliott, M. A.(Ed.), “Chemistry of Coal Utilization”, 2nd Suppl. Vol., Chap. 12, Wiley, New York, NY(1981).
10. Pober, K. W. and Bauer, H. F.: in Anderson, L. L. and Tillman, D. A.(Eds.), “Fuels from Waste”, Chap. 5, Academic Press, New York, NY(1977).