

플라스틱 열분해의 생성물 회수특성

II. PVC의 열분해

김영성 · 조성호 · 손재익

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

Product Recovery from Plastics Pyrolysis

II. Pyrolysis of PVC

Young Sung Ghim, Sung Ho Cho and Jae Ek Son

*Energy and Environment Research Division, Korea Institute of Energy Research,
P.O. Box 5 Daejeon Science Town, Taejeon 305-343, Korea
(Received 5 June 1991; accepted 16 April 1992)*

요 약

Tray 형태의 용기에 10 g 단위의 PVC 분말시료를 담아 질소분위기에서 HCl 휘발과 탄화수소 생성물의 발생을 조사하였다. 적절한 등온조건을 설정함으로써 2차분해의 시작을 유예시킨 채 HCl만을 거의 완전히 휘발시킬 수 있었으나 너무 낮은 온도는 휘발속도가 낮아 불리하였다. HCl을 제거한 나머지 탄화수소부분의 열량은 10,000 kcal/kg에 가까웠는데, 이들의 추가분해 결과는 가스생성이 미미할 뿐 아니라 오일의 생성도 작았으며 오일 중에는 중질분이 많았고 유리탄소를 포함한 고정탄소분의 함량도 10%가 넘었다.

Abstract—Ten grams of PVC powder contained in a tray-type sample holder were pyrolyzed in the nitrogen atmosphere in order to investigate the HCl evolution and the hydrocarbon product generation. Most of HCl could be removed from PVC without starting degradation of hydrocarbon backbone in appropriate isothermal conditions, but at low temperatures HCl evolved too slowly. Removing HCl raised the gross calorific value near 10,000 kcal/kg. But further degradation of HCl-removed residue yielded small amount of oil and even smaller amount of hydrocarbon gas. Not only was the heavy oil fraction high in the recovered oil but the fixed carbon fraction including free carbons exceeded 10%.

1. 서 론

PVC는 무게비 58%가 HCl이며 이는 HCl의 안전한 운반수단으로 PVC를 생각할 수 있을 만큼 많은 양이다 [1]. 도시폐기물의 소각에서 플라스틱 성분이 문제가 되는 것도 대부분 PVC 중 HCl 때문이다[2]. 그러나 PVC 중 HCl은 매우 불안정하여 다른 어느 플라스틱의 분해

보다 낮은 온도에서 쉽게 분리될 뿐 아니라 순도가 99%에 달하여 미량의 잔류 탄화수소만 제거한다면 순수한 염산 제조에 이용할 수 있을 정도이다[3]. 따라서 열분해에 의한 PVC 중 HCl 회수가 꾸준히 시도되고 있으며 일본에서 진행 중인 다수의 열분해 공정들은 HCl을 주생성물의 하나로 제시하고 있기도 하다[4].

PVC의 열분해는 HCl의 휘발과 나머지 부분의 2차

분해로 요약할 수 있는데 HCl이 휘발되고 남은 불포화 화합물은 재중합 반응도 동시에 일어나 일부는 매우 분해가 어려운 물질로 변하고 결국은 탄소분으로 남게 된다. 본 논문에서는 따라서 HCl휘발을 중심으로 생성물 발생을 조사하고 나머지 탄화수소 생성물의 특성을 분석하는 방식으로 PVC의 열분해를 살피고자 한다.

2. 실험

시료로는 (주)럭키의 LS100N을 사용하였는데 200 mesh에 펄센 못미치는 매우 가는 분말이었으며 분자량은 대략 6만2천이었다. 장치와 방법은 앞의 PS, HDPE, ABS 등의 경우와 동일하나[5] 가스세척병에 NaOH를 담아 HCl을 포집하고자 하였던 것이 다르다. 가열방식만을 다시 한번 설명하면 '가열실험'은 50°C부터 1,000°C까지 가열속도만을 변화시킨 실험을 지칭하며, '등온실험'은 50°C부터 일정온도까지 10°C/min로 가열한 후 60분을 일정온도로 유지하였던 실험을 지칭한다.

가스 중의 HCl포집은 이후의 wet gas meter와 가스분석기 GC를 보호하기 위한 목적도 중요하였으나 원래는 NaCl의 농도를 측정함으로써 HCl발생을 정확히 추적하고자 한 것이었다. 그러나 단순 bubbling만으로는 충전재의 사용에도 불구하고 용액의 혼합이 충분치 않아 세척병내 농도구배가 발생하였을 뿐 아니라 HCl포집도 충분치 못하였다[6]. 따라서 본 논문에서 제시된 HCl관련 자료는 가스세척병에서 미포집된 HCl을 wet gas meter에서 읽은 것이며 동일한 이유로 발생량은 측정치 못하였다.

3. 결 과

3-1. 생성물의 발생온도

Fig. 1은 가열속도에 따라 HCl발생과 2차분해에 의한 가스발생 속도가 최대일 때의 반응기 온도를 조사한 결과이다. 점선은 TGA에서 HCl발생과 2차분해 속도가 최대일 때의 온도를 참고로 나타낸 것이다. HCl발생온도가 10g 단위의 lab scale 실험에서나 10mg 단위의 TGA 실험에서나 거의 동일한 온도범위에서 가열속도에 따라 높아지고 있는데 반하여 2차분해온도는 두 경우 300°C 이상의 차이를 보이고 있다. 이같은 현상은 가열속도가 클 때 PS 등 여타시료에서 두 실험결과의 차이가 100°C를 조금 넘었던 것과 비교하여[5, 6] HCl발생은 두 결과가 너무 근접하다는 점에서, 2차분해는 너무 차이가 크다는 점에서 특이하였다. 결국 10g 단위의 lab scale 실험에서 PVC로부터 HCl발생과 나머지 부분의 2차분해의 온도차이는 500°C에 달하고 있다.

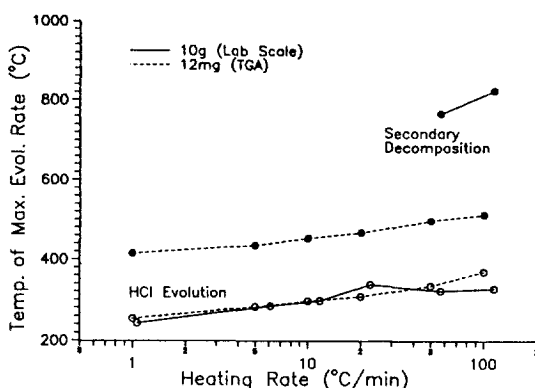


Fig. 1. Temperatures of maximum evolution rate of product gas as a function of heating rate in comparison with those measured with thermogravimetric analyzer.

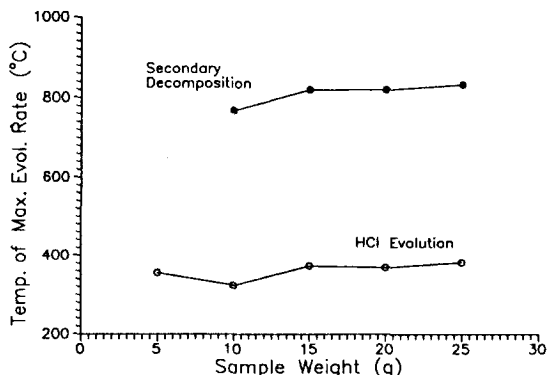


Fig. 2. Temperatures of maximum evolution rate of product gas as a function of sample weight. Heating rate 50°C/min.

Fig. 1에서 가열속도가 작을 때 2차분해의 가스발생을 기록하지 못한 이유는 발생량이 너무 작아 base가 되는 300 ml/min의 질소유량을 제외한 가스발생을 측정치 못하였기 때문이다. 따라서 가열속도를 50°C/min로 고정시키고 시료량을 변화시킨 Fig. 2에서는 2차분해의 가스발생도 시료량이 5g으로 작을 때를 제외하고는 모두 측정할 수 있었는데 시료량에 따라 발생온도가 약간씩 높아지기는 하나 변화가 그리 뚜렷하지 않았다.

3-2. HCl발생과 2차분해의 시작

Fig. 3은 등온온도를 점차 높여가며 오일의 회수와 잔류물 발생을 조사한 결과이다. 등온온도가 360°C를 지날 때까지는 오일이 전혀 회수되지 않아 2차분해가 시작되지 않았음을 표시하고 있다. 이 때 360°C는 Fig. 1에서 10°C/min로 가열하였을 때 HCl발생속도가 최대였던

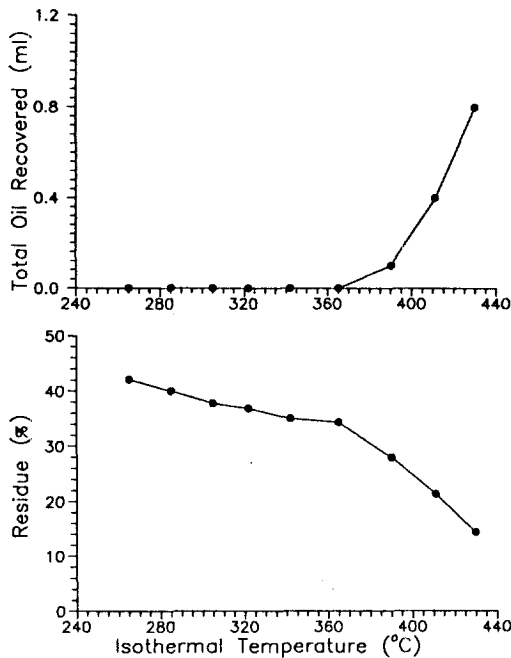


Fig. 3. Total volume of recovered oil and weight percent of remaining residue as a function of isothermal temperature. Sample weight 10 g.

300°C 와는 60°C 의 차이를 보이는 것으로 HCl발생이 가열조건에서 이루어졌음을 암시하고 있다[5]. 또한 오일이 발생되기 시작한 390°C 는 Fig. 1이나 Fig. 2에서 2차분해속도가 최대였던 800°C 부근과는 현저한 차이를 보여 HCl발생 후 2차분해가 얼마나 서서히 진행되고 있는가를 잘 나타내고 있다.

2차분해의 진행이 느림은 그만큼 HCl발생 후 남은 부분의 분해가 어려움을 의미하는 것으로 잔류물의 발생도 작지 않을 것임을 예상할 수 있다. Fig. 3의 잔류물 발생을 살펴보면 최대 42%에서 최소 14%에 이르고 있는데 이 때 42%는 HCl의 이론적 분율인 58%를 제외한 전량이다. 등온온도에 따른 잔류물의 발생도 오일의 경우와 유사하여 360°C 를 지나며 발생율이 급격히 감소하고 있는데 특이한 사실은 360°C 이하에서도 잔류물의 발생율이 계속 감소하고 있다는 점이다.

Fig. 4는 360°C 까지의 잔류물의 열량을 조사한 결과이다. 등온온도가 높아짐에 따라 특히 낮은 온도범위에서 열량이 급격히 증가하고 있으며 360°C 에서는 10,000 kcal/kg에 이르고 있다. 이같은 열량의 증가는 탄화수소의 발생으로서는 설명될 수 없는 것인데 왜냐하면 탄화수소의 발생이란 일정량의 탄소:수소의 구성에서 어떠한 형태로는 단위무게당 열량이 월등한 수소분이

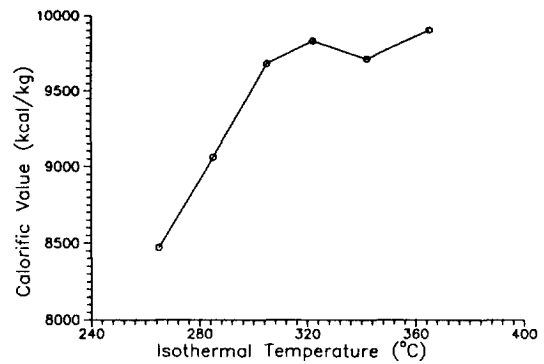


Fig. 4. Gross calorific value of residue versus isothermal temperature.

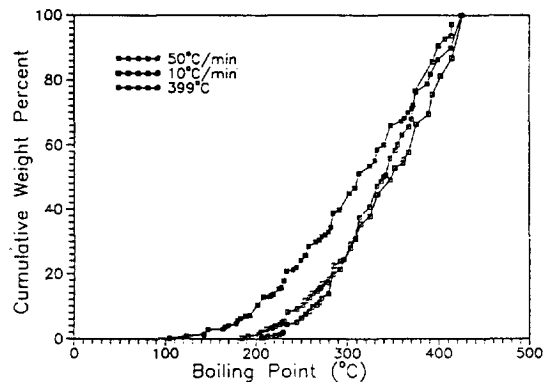


Fig. 5. Boiling point distribution of pyrolysis oil.

빠져나감을 의미하므로 탄소비율이 높아짐에 따라 열량이 떨어질 수는 있어도 증가될 수는 없기 때문이다. 그러나 만일 잔류물로부터 HCl이 발생하는 것이라면 HCl이 연소하여 수분과 염소로 된다고 가정할 경우 25°C 1기압에서 열량이 332 kcal/kg으로 탄소의 열량 7,831 kcal/kg의 4%에 불과하므로[7] Fig. 4의 열량증가가 설명된다. 즉, Fig. 3에서 360°C 에 이르기까지 잔류물의 발생이 계속 감소하는 것도 잔류물 중 HCl이 계속 휘발되기 때문이며 등온온도가 낮을 경우 등온조건에서 60분간이 HCl이 완전 휘발되기에 충분치 않은 시간임을 표시하는 것이다.

3-3. 생성물의 성상

PVC분해에 의한 생성물 발생은 Fig. 3에서도 짐작할 수 있지만 본 연구의 실험장치에서 정상적으로 분해가 진행될 경우 58%의 HCl발생과 10%의 잔류물, 그리고 10% 이내의 오일 생성으로 요약할 수 있다. PVC의 열량이 약 4,300 kcal/kg으로 나타나 있으나[2], 여타의 주요 플라스틱에 비하여 이같이 낮은 열량은 58%를 차

지하는 HCl 때문이며 이를 제외한 나머지 부분만은 Fig. 4에서도 볼 수 있는 바와 같이 10,000 kcal/kg에 달하고 있다. HCl을 제외한 남은 부분들의 분해는 cyclization 반응 등으로 말미암아[8] 가스발생이 미미하기도 하지만 HCl분율과 잔류물 발생들로 인하여 오일의 생성도 전체 시료에 비하여 매우 작은 양이다.

Fig. 5는 각 가열조건에서 회수된 오일의 비등점 분포를 조사한 결과이다. 전반적으로 비등점 300°C 이상의 중질분이 많았으며 가열속도가 클 때 경질분의 함량이 다소 높았다. 전해상 등[8]은 C₁₀ 정도 이하의 저분자물질만을 대상으로 등온조건에서 PVC분해 생성물을 논하였으나 Fig. 5에서 399°C 등온실험의 경질분 함량은 가열속도 10°C/min때 보다도 작았다. PVC분해 회수오일의 또다른 특징은 오일내 유리탄소가 육안으로도 관찰될 수 있을 정도였는데 10 g을 실험하였을 때 공업분석에 의한 고정탄소의 분율이 10% 정도, 25 g을 실험하였을 때는 고정탄소의 분율이 20% 이상까지 증가하였다[6].

4. 결 과

Quartz tube내 quartz tray에 10 g 단위의 PVC시료를 담고 tube furnace로 가열하며 질소분위기에서 HCl휘발과 나머지 탄화수소 생성물의 발생을 조사하였다. PVC 중 HCl휘발과 2차분해 사이에는 상당한 온도차이가 있었으며 2차분해는 넓은 온도범위에서 아주 천천히 진행되었다. 앞의 논문[5]에서는 등온온도의 유지가 계속가열보다 분해속도를 낮춘다는 의미에서 불리하다고 지적하였으나 HCl의 제거측면에서는 2차분해의 시작을 유예시킬 수 있다는 면에서 매우 유용하였다. 즉, 등온 온도 360°C 까지는 2차분해가 시작되지 않고 HCl휘발만이 진행되고 있었는데 너무 낮은 온도는 60분의 시간도 HCl의 완전 휘발에 충분치 않아 휘발속도까지를 고려한다면 360°C 부근의 온도가 적절하였다.

PVC의 발열량은 보통 4,300 kcal/kg 정도로 알려져 있으나 HCl을 제거한 나머지 부분만의 열량은 10,000 kcal/kg에 가까웠다. 나머지 부분의 2차분해는 cyclization과 재중합 반응 등의 영향으로 가스발생이 아주 미미하였으며 원시료 기준이기는 하나 오일의 생성도 많지 않았고 정상적으로 분해가 진행된다 하여도 원시료 기준 10% 가량의 잔류물이 발생하였다. 생성오일에는 비등점 300°C 이상 중질분의 함량이 높았으며 유리탄소분도 많아 공업분석에 의한 고정탄소의 비율이 10 g의 시료를 사용하였을 때 10%에 이르렀다.

감 사

본 연구는 동력자원부 대체에너지 기술개발 사업의 일환으로 수행된 것입니다. 연구비를 지원하여 주신 동력자원부 및 담당기관에 감사드립니다.

참고문헌

1. Barton, A. F. M.: "Resource Recovery and Recycling", Wiley-Interscience, New York, NY(1979).
2. Leidner, J.: "Plastics Waste. Recovery of Economic Value", Marcel Dekker, New York, NY(1981).
3. Kaminsky, W. and Sinn, H.: ACS Symposium Series 130, 423(1980).
4. Buekens, A. G.: *Conservation & Recycling*, **1**, 247 (1977).
5. 김영성, 조성호, 손재익: 화학공학, **30**, 261(1992).
6. 김영성 외: "폐기물의 열분해 반응연구(II)", 대체에너지 기술개발 사업 보고서 901D104-103FG, 동력자원부(1991).
7. Perry, R. H. and Chilton, C. H.: "Chemical Engineers' Handbook", 5th edn, McGraw-Hill, Tokyo, Japan(1973).
8. 전해상, 우성일, 김영걸: 한국폐기물학회지, **5**, 1(1988).