

감람석을 사용한 폐플라스틱(HDPE, PP)열분해에 의한 오일회수 방법

김환범 · 박기민* · 이중기 · 김승재* · 조성용*
 전라남도 보건환경연구원 *전남대학교 환경공학과

A study on the Oil recovery by Pyrolysis from Waste Plastics(HDPE, PP) through Olivine

Hwan-Beom Kim · Ki-Min Park* · Joong-Ki Lee · Seung-Jai Kim* · Sung-Yong Cho*

Jeollanam-Do Institute of Health and Environment
 *Department of Environmental Engineering, Chonnam National University

1. 서론

플라스틱은 내식성, 내부패성, 내변질성, 가공의 용이성 및 가벼운 특성과 저렴한 가격 등 플라스틱이 갖는 특성때문에 금속이나 도자기류, 목재, 천연섬유 등의 대체 재료로서 각종 공업용품에서 일상생활용품에 이르기까지 광범위하게 사용되고 있다. 최근에는 플라스틱의 사용량이 외국의 선진공업국에서와 마찬가지로 매년 증가하는 추세에 있으며, 따라서 폐플라스틱의 발생량이 증가하고 플라스틱 폐기물의 적절한 처리·처분 및 자원화에 대한 관심이 높아지고 있다. 최근에 조사된 자료에 의하면 우리나라의 플라스틱 폐기물(LDPE, HDPE, PP, PVC, PS, ABS 등 6종류)발생량은 10여년 동안 약 3배 정도 증가한 것으로 나타났다⁽¹⁾. 폐플라스틱은 석유물질인 탄화수소로 구성하고 있지만 효과적으로 사용되지 못하고 현재 2% 정도만 재활용되고 있으며, 나머지는 매립, 소각 등의 방법으로 처리하고 있다⁽²⁾. 플라스틱 폐기물의 증가는 열분해 기술의 적용을 통해서 달성될 수 있다. 불활성 대기에서, 압력과 온도의 적절한 조건하에서, 이러한 과정에서 중합구조는 분해되고, 더 작은 중간 종을 산출한다. 그것은 반응과 더 작은 탄화수소 분자의 혼합물로 산출될 수 있다. 액상과 가스로. 이 탄화수소는 여러산업에서 연료나 재료로 이용될 수 있다. 그러나 폐플라스틱의 열분해방법은 높은 반응온도와 생성물에 대한 넓은 탄소수 분포 그리고 낮은 생성물의 질을 갖는 반면에 촉매분해법은 상대적으로 낮은 반응온도와 생성물에 대한 좁은 탄소수 분포 그리고 가솔린 범위의 고부가가치 생성물로 전환하는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 polyolefinic 폐 고분자(HDPE, PP)로 액체 탄화수소를 분해하기 위한 촉매로서 감람석의 가능성을 연구하였다. 이를 통하여 감람석의 촉매능과 생성물의 수율을 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

2-1. 시료 및 촉매

본 연구에 사용된 폐플라스틱(HDPE, PP)은 상용화되어 유통되고 있는 제품으로 과립형태의 Polymer이다.

시험에 사용된 촉매는 강원도 고성군 일대에서 생성되는 감람석을 사용하였으며, 감람석은 사용 전에 입경 250 μ m이하로 파쇄 하였다. 감람석의 용출시험은 폐기물공정시험방법[32]에 따라 pH6.0 용액으로 시험하였으며, 유도결합 플라즈마발광도계(ICP-AES Jobin yvon 138)와 흡광도계(UV-160A, SHIMADZU)를 이용하여 분석하였다. 화학성분 분석 및 XRD(X-Ray Diffractometer, Rikaku, 35kv \times 15mA)와 SEM(Scanning Electron Microscope)분석 그리고 방사율과 방사에너지 측정은 공업분석 의뢰하였다.

2-2. 반응 장치

본 연구 실험에 사용된 반응 장치는 반회분식 반응조를 사용하였고, 재질은 스테인레스로 내경 8cm, 외경 9cm, 높이 13.5cm로 제작하였다. 응축기는 가스생성물의 포집능력을 높이기 위하여 44cm 길이의 콘덴서를 직렬로 2개를 연결하였으며, 응축기 냉각수는 저온 순환항온조(JEIO, TECH(Korea) model MC-31)를 사용하여 -5°C 를 유지하였다. 반응조에서 응축기까지 연결하는 관은 55cm길이의 4 inch의 직경을 가진 스테인레스 관을 하향 45° 각도로 기울여 설치하였으며, PID(HY-P100, 대풍산업) 온도조절기를 사용하여 반응로의 온도를 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 의 범위로 조절하였고, 기체 유량계를 응축부의 출구쪽에 설치하여 기체량을 적산하였다. Fig. 1에 열분해 반응 장치도를 나타내었다.

2-3. 실험 방법

본 연구의 실험은 360, 380, 400, 420, 440, 460, 500 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 실험을 행하였다. 반응조에 각 시료(HDPE, PP) 125g과 감람석 6.25g을 넣어 각각의 온도에서 액상과 접촉 반응을 실시하였다. 반응조 내부의 산소와 수분을 제거하기 위하여 질소 가스를 40ml/min으로 흘려주면서 300 $^{\circ}\text{C}$ 로 30분간 유지하였다. 그리고 300 $^{\circ}\text{C}$ 부터 500 $^{\circ}\text{C}$ 까지 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 속도로 20 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온 시키고, 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서 0분~200분까지 충분한 유지시간을 주어 각각의 온도에서 생성된 오일성분의 수율과 가스성분의 수율을 포집하였고, 반응이 끝난 후 반응조 내에 남아있는 미반응 잔류물(왁스+잔류물)과 포집된 오일 수율의 질량을 측정하여 물질수지를 계산하였다. 오일수율은 공급된 시료 125g중 오일 생성물로 전환된 무게의 비(wt%)로 정의하였다. 또한, 가스수율은 미반응 잔류물을 오일수율에서 뺀 값으로 정의하였고(가스수율=125-(오일+왁스+잔류물)), 왁스생성물의 수율은 반응전·후의 무게 차로 구하였다. 정량 분석은 가스크로마토그래피를 이용하여 측정하였고, 대표적인 chromatogram을 Fig. 2에 수록하였다.

3. 결과 및 결론

3-1. 감람석 용출실험

폐기물관리법에서 지정폐기물의 확인여부를 위해 폐기물공정시험방법에 따른 용출시험을 실시하였다. 용출시험은 폐기물이 자연상태에서의 용출 정도를 평가하는 것으로 감람석의 용출시험 결과 전항목 모두 불검출(ND, not detected)로 지정폐기물의 기준에 적합하였다.

3-2. 감람석의 화학성분 분석

감람석의 주된 구성성분은 이산화규소, 산화알루미늄, 산화제2철, 산화마그네슘, 산화칼슘으로서 91.39wt%를 차지하였고, 그 외 성분은 미량검출 되었다. 또한, 암석 성분구성의 특성중의 하나인 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비는 3.00로 나타났다. 감람석 원소 몰비를 계산하여 화학식으로 표현하면 $(\text{Mg}_{0.08}\text{Fe}_{0.02}\text{Al}_{0.05}\text{Ca}_{0.06}\text{K}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{P}_{0.64})\Sigma_{0.24}\text{Si}_{0.85}\text{O}_4$ 가 되며 그 성분비는 $F_0.98.5$ 가 된다. 따라서 감람석은 포르스테라이트 성분이 98.5mol%를 함유하고 있는 것으로 나타났다. Fig. 3에 나타낸 감람석의 X-선 회절스펙트럼을 살펴보면, 피이크의 top intensity가 상당히 떨어지는 것을 볼 수 있으며, 피이크의 폭 또한 상당히 넓게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 이는 감람석의 조성이 부분적으로 불균일하여 농도가 다른 고용체가 존재하거나, 격자 상수가 조금 다른 물질의 혼합에 의한 간섭효과로 생각된다. Fig. 4는 감람석의 SEM 사진으로 서로 다른 2개의 구조를 가지고 있는 광물로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. Table 1에서 화학성분을 분석한 결과를 보였다.

3-3. 폐플라스틱(HDPE, PP)열분해와 감람석 분해의 생성물 수율

HDPE, PP의 열분해와 감람석 분해의 결과 각 반응온도에서 생성된 오일수율은 대표적으로, Table 2에 나타내었다. HDPE의 경우 오일수율이 생성되는 온도는 420 $^{\circ}\text{C}$ ~500 $^{\circ}\text{C}$, PP의 경우 360 $^{\circ}\text{C}$ ~500 $^{\circ}\text{C}$ 로 나타났다. HDPE는 420 $^{\circ}\text{C}$ 에서 분해가 일어나기 시작하여 440 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가장 활발한 반응성을 보인 반면, PP는 360 $^{\circ}\text{C}$ 에서 분해되기 시작하여 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 분해속도가 빨라지고 오일수율이 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 PP가 HDPE에 비해 열분해 반응에서 보다 유리함을 확인할 수 있었다. 또한, 온도가 증가함에 따라 오일수율은 감소되었다. 감람석 분해의 경우 총 오

일수율은 HDPE 87.4wt%, PP 88.1wt%로 열분해(HDPE 84.6wt%, PP 87.5wt%)보다 높게 나타났다. 활발한 반응온도에서 HDPE(440°C)의 오일수율은 83.3wt%로 열분해(HDPE(440°C)) 78.1wt%에 비해 분해반응이 더 활발히 진행되었다 PP(400°C)의 경우 62.4wt%로 열분해(PP (400°C)) 64.5wt%에 비해 약간 감소하였으나, 420°C에서는 17.3wt%(열분해 15.8wt%)로 증가하였다. 고체염기 촉매인 감람석은 더 무거운 탄화수소를 더 가벼운 탄화수소로 분해를 촉진시킨다는 것을 알 수 있다. 열분해의 경우 가스생성물은 HDPE 10.3wt%, PP 11.0wt%로 나타났고, 왁스생성물은 HDPE 0.9wt%, PP 3.7wt% 그리고 잔류물은 HDPE 0.3wt%, PP 0.7wt%로 미소하게 나타났다. 감람석 분해의 경우 HDPE는 가스(11.1wt%), 왁스(0.8wt%) 그리고 잔류물(0.6wt%)은 열분해와 비슷하게 나타난 반면, PP의 경우 열분해에 비해 왁스(0.2wt%), 잔류물(0.01wt%) 수율은 현저하게 감소되었으며, 가스생성물(10.8wt%)은 비슷하게 나타났다.

3-4. 액체 생성물의 구성요소

Fig 5, 6에 HDPE, PP의 오일수율을 가스크로마토그래피(G.C)로 분석하여 나타내었다. 오일수율은 NP-gram으로 같은 탄소수 분포 즉, 노말파라핀에 상응하는 탄소수를 표시한 것이다. 이 생성물 구성 다이어그램은 노말파라핀 그래프(NP-gram)으로서 Murata et al.⁽³⁾ 등에 의해 보고되었다. 열분해의 경우, 반응초기에는 강한 활성점에서 작은 탄화수소가 주로 생성되어 오일 생성물의 탄소수 분포가 좁지만 반응이 진행될수록 활성저하가 진행되어 탄소수 분포가 넓어짐을 나타내고 있다. HDPE는 특이한 패턴이 없이 넓은 범위에 광범위하게 분포되어 있는 반면, PP는 반응온도 변화에 관계없이 전혀 다른 패턴의 탄소수 분포를 보였다. 감람석 촉매 분해의 경우, 보다 가벼운 탄화수소(C₈-C₁₂)는 증가하였고, 보다 무거운 탄화수소(> C₁₅)는 감소하였다. 감람석의 효과로서 특이한 사항은 가솔린영역의 C₈-C₁₂ 분율이 HDPE는 440°C에서 93.2wt%이고, PP는 400°C(1),(2)에서 87.8wt%, 83.1wt%로 나타난 반면, 열분해의 경우 가솔린영역의 C₈-C₁₂ 분율이 HDPE는 440°C(1),(2),(3)에서 60.5wt%, 43.9wt%, 32.8wt%이고, PP는 400°C(1),(2)에서 85.6wt%, 77.0wt%로 나타났다. 감람석 촉매는 가벼운 연료오일로 오일을 깨뜨리는 분해를 촉진한다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

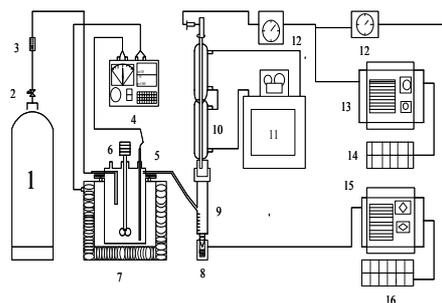
1. HDPE와 PP의 열분해와 감람석 분해시 오일수율이 생성되는 온도는 PP 360°C, HDPE 420°C이고, 생성물의 온도증가에 따른 총 오일수율은 감람석 분해의 경우 HDPE 87.4wt%, PP 88.1wt%로 열분해(HDPE 84.6wt%, PP 87.5wt%)보다 높게 나타났다. 또한, 가장 활발한 반응온도에서 오일수율은 감람석 분해시 HDPE(440°C)83.3wt%, P(400°C)62.4wt%이고, 열분해의 경우 HDPE(440°C)78.1wt%, PP(400°C)64.5wt%로 나타났다.

2. 활발한 반응온도에서 HDPE(440°C)와 PP(400°C)의 시간당 오일수율 누적량의 패턴은 비슷하게 나타났으며, 감람석을 사용한 분해비율은 HDPE의 경우 20분~100분, PP의 경우 20분~180분에서 열분해 보다 분해반응이 빨랐다.

3. 생성된 오일수율(HDPE, PP)를 가스크로마토그래피로 탄소수분포도를 분석한 결과, 열분해의 경우 가솔린영역의 C₈-C₁₂ 분율이 HDPE는440°C(1),(2),(3)에서 60.5wt%, 43.9wt%, 32.8wt%이고 PP는 400°C(1),(2)에서 85.6wt%, 77.0wt%로 나타난 반면, 감람석 분해의 경우 가솔린 영역의 C₈~C₁₂ 분율이 HDPE의 경우 440°C에서 93.2wt%이고, PP는 400°C(1),(2)에서 87.8wt%, 83.1wt%로 열분해에 비해 높은 오일성분의 수율을 얻을 수 있었다.

4. 참고 문헌

1. 이남훈 외9명, "폐기물처리재활용", 동화기술, p. 181(1999. 8)
2. Smith, R. : Overview of Feedstock Recycling of Commingled Waste Plastics, Presentation at the Consortium for Fossil Fuel Liquefaction Science, 9th Annual Meeting, Pipestem. WV, August (1995)
3. Y. Sakata et al. J. Anal. Appl. Pyrolysis 43, pp. 15-25(1997)



1.N₂ Cylinder 2.Pressure Regulator 3.Capillary flow meter 4.Temperature controller (Thermocouple) 5.Reactor 6.Impeller 7.Electric furnace 8.Vial 9.Liquid product trap 10.Condenser 11.Water circulator 12.Gas meter 13.Gas Chromatograph (TCD) 14.Data processor(TCD) 15.Gas Chromatograph (FID) 16.Data processor(FID)

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus

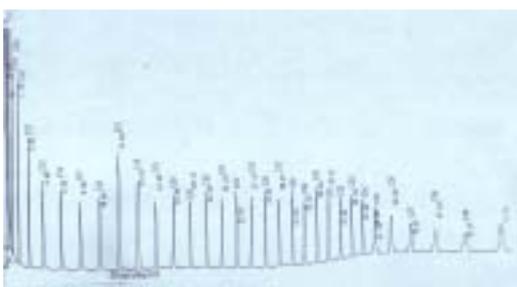


Fig. 2. Typical gas chromatogram of the liquid products.

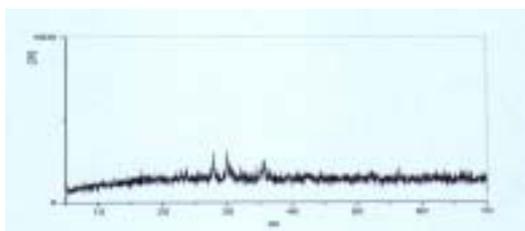


Fig. 3. XRD spectrum of olivine



Fig. 4. SEM photograph of olivine

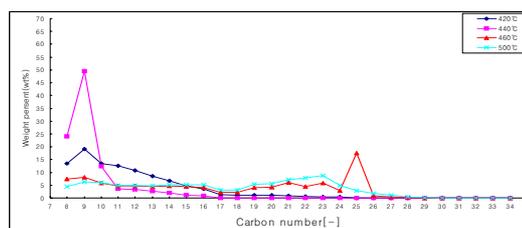


Fig. 5. Carbon number distribution of liquid products from catalytic degradation of HDPE

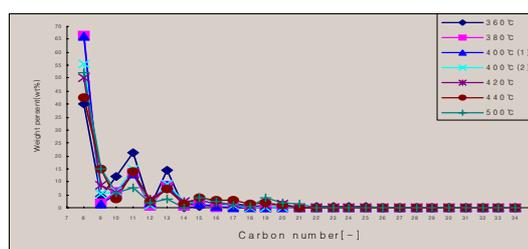


Fig. 6. Carbon number distribution of liquid products from catalytic degradation of PP

Table 1. The analytical result of Olivine
Component (unit : wt%)

Ingredient content ratio										
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Igloss
47.04	1.57	15.56	0.14	8.37	10.07	10.25	2.20	1.41	0.30	3.02

Table 2. Yields of product obtained from Thermal and catalytic degradation of PP
(6.25g Olivine was used as catalyst degradation for 125.0g PP)

Product / Sample	Temp. (°C)	Oil (wt%)	Gas (wt%)	Wax (wt%)	Residue (wt%)
PP	360	0.7			
	380	4.2			
	400	64.5			
	420	15.8	11.0	3.7	0.7
	440	1.7			
	460	0			
	500	0.6			
PP + Olivine	360	0.4			
	380	5.2			
	400	62.4			
	420	17.3	10.8	0.2	0.01
	440	1.7			
	460	0			
	500	1.1			