

## IR-Furnace를 이용한 PP, PS의 혼합 열분해

박 향, 곽 현, 김지태, 배성렬\*  
 한양대학교 공과대학 화학공학과  
 (bae5272@hanyang.ac.kr\*)

### Pyrolysis of PP, PS and their mixture Using IR-Furnace

Hyang Park, Hyun Kwak, Ji-Tae Kim and Seong-Youl Bae\*  
 Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.  
 (bae5272@hanyang.ac.kr\*)

#### 1. 서론

최근 많은 국가들이 산업사회로 전환하고 사람들의 생활수준이 향상됨에 따라 각종 폐기물의 양도 급격히 늘어나 그 처리에 관한 환경 오염 문제가 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 각종 고분자 폐기물은 자연상태에서 햇빛이나 미생물에 의하여 자연분해 되지 않고 물성이 쉽게 변하지 않기 때문에 폐기된 후에도 그대로 보존된다[1].

이와 같은 고분자 폐기물은 매립, 소각, 재이용, 열분해 등으로 처리하고 있는데, 매립의 경우에는 처리비용이 저렴하고 대상물질이 폭넓은 장점이 있으나 매립지의 수명 단축과 폐기물이 반영구적으로 분해되지 않기 때문에 지반의 불안정화를 초래하고, 중금속 등을 포함한 침출수에 의한 지하수의 2차 오염을 유발시키며, 국토가 좁은 우리나라의 경우에는 매립지 부족에 따른 처리비용의 급상승이 예상되는 등의 단점이 있다[2]. 일부의 플라스틱 폐기물에 대해서는 재이용이 행해지고 있지만, 그 용도는 토목용 재료, 고형연료, 저품질의 플라스틱 제품원료 등 극히 한정되어 있고, 재생 성형품으로서 recycle된 것도 최종적으로는 폐기물이 되어버리기 때문에 근본적인 문제 해결의 수단은 되지 않는다. 소각은 물질을 산소와 반응시켜 연소시키는 것을 말하며 연소반응에서 발생된 열의 일부가 원료물질을 분해시키고 분해된 물질이 다시 연소됨으로써 전체적으로 발열반응이 이어져 열이용의 극대화가 가능하고 여러 가지의 폐기물을 동시에 처리하는 장점은 있지만[3] 효과적인 산소 공급이 어려워 불완전연소가 빈번하고 연소 반응이 급격히 진행됨에 따라 일시에 많은 열이 발생되어 장치에 손상을 주며, PVC로부터 HCl 발생 등 유해 가스가 배출되게 된다[1]. 열분해는 원료물질을 무산소 혹은 저산소 상태에서 가열하여 분해하는 것을 말하며, 고분자 폐기물을 원래의 저분자 물질로 환원시키고자 시도하게 되므로 단량체 등 고가의 원료물질을 회수할 수 있고 고열량의 원료물질을 회수할 수 있다. 열분해는 생성물 분포에 영향을 미치는 여러 가지 조건과 변수들이 있으며, 열분해의 변수에는 열분해 온도와 반응시간, 폐기물 자체의 구조 및 성분, 가열방법, 시료의 크기 등이 있다[4]. PS를 무산소 조건에서 가열하면 페플라스틱 열분해로부터 회수할 수 있는 값비싼 성분중의 하나인 스타이렌을 다량 함유한 오일성분으로 쉽게 분해되는 특징을 가지고 있다[5]. PP는 열가소성으로서 이를 고급 연료유로 전환시키기 위하여 외부로부터의 값비싼 수소 공급이 필요 없으며 단지 분해도를 촉진시켜서 저분자화 시킴으로써 반응이 원만하게 진행될 수 있다는 가능성을 가지고 있다.

본 연구에서는 PP와 PS를 혼합 열분해 했을 때, 오일의 수율변화와 방향족 및 지방족화합물의 성분분포를 PP, PS단독 열분해와 비교하여 조사하였고, 특히 스타이렌모노머의 선택도 변화를 중점적으로 관찰하였다. 회수된 오일성분은 GC와 GC/MS로 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료

#### 2.1.1 PP(Polypropylene : 폴리프로필렌)

삼성종합화학에서 제조한 폴리프로필렌으로 중량 평균분자량(MW)이 115,500 가량이며 원반 모양으로 직경은 4.1~4.3mm, 높이는 2.1~2.3mm 정도였으며, 시료 하나의 무게는 19.3~19.8mg 이었다. 위의 폴리프로필렌은 주로 필름, 파이프, 로프, 용기, 전기기구 등의 제조에 사용된다.

#### 2.1.2 PS(Polystyrene : 폴리스타이렌)

제일모직에서 제조한 GPPS(General Purpose PolyStyrene) HF-2660으로 중량 평균분자량(MW)이 222,000 가량이며 투명한 원통형의 모양으로 직경은 2.3~2.6mm, 높이는 2.8~3.3mm 정도였으며, 시료 하나의 무게는 14~18mg 정도 되었다. 폴리스타이렌은 주로 장난감, 식품용기, 의료기구, 가구 등의 제조에 쓰인다.

### 2.2 장치

열분해 반응기는 내경 33mm, 외경 35mm, 높이 170mm로 부피 115ml의 용량을 지닌 반회분식 형태로서 고온에서도 견딜 수 있도록 석영을 사용하여 제작하였다. 반응기 뚜껑 중심부에 thermowell을 설치하고 chromel-alumel 열전대를 이용하여 온도를 측정하고 조절하였다. 반응기 내부에 설치된 thermowell은 시료의 바로 위까지 위치하도록 길이를 조절하여 가능한 한 시료의 정확한 온도를 측정할 수 있도록 하였다. 반응기 내부에 비활성 분위기를 조성하고 열분해 분해가스를 응축기까지 운반하는 carrier gas로서 질소가스를 이용하였는데, 반응기 내로 유입되는 관에 heating tape를 설치하여 반응기 내부의 온도에 영향을 미치지 못하도록 하였다. 그리고, 반응기와 응축기를 연결시켜주는 관에도 heating tape를 설치하여 관 내부에서 응축이 일어나지 못하도록 하였다. 분해가스는 pyrex로 주문 제작된 2개의 응축기에서 액체질소를 이용하여 순간 냉각시킴으로 휘발성 성분의 응축 효율을 높이고자 하였다. 또한 1차 응축기에서 응축되지 못하고 외부로 방출되는 휘발성 성분을 방지하기 위하여 2차 응축기를 설치하였다. 본 실험의 개략도를 Fig.1에 나타내었다. 반응조건은 Table1에 나타내었다.

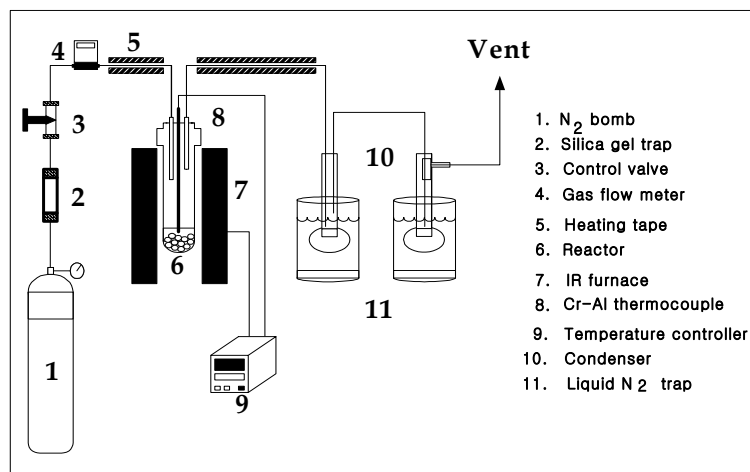


Fig. 1. Schematic diagram of PP-PS pyrolysis apparatus.

### 2.3 분석 방법

반응 후에 생성된 오일 중에 포함되어 있는 성분들의 정성 및 정량 분석을 위하여 GC(Shimadzu GC-14A)와 GC/MS(Fisons HRGC 8000/MD800)로 분석하였다. J&W의 DB-1 capillary column(length : 30m, diameter : 0.25mm, coating : 0.25 $\mu$ m)을 사용하였고, 분석조건은 50 $^{\circ}$ C에서 3분간 유지한 후 가열 속도 10 $^{\circ}$ C/min으로 290 $^{\circ}$ C까지 승온 시킨 후 23분간 유지시켰다.

### 3. 결과

#### 3.1 분해온도와 혼합비율에 따른 생성물 분포

본 연구에서는 PP와 PS의 혼합비율을 달리하여, 오일 수율의 변화를 알아보고 오일 중의 스타이렌과 방향족 화합물의 선택도를 조사하였다. 반응온도, 혼합비율에 따른 기상, 액상(오일), 코크(char)의 수율 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 분해 온도가 높아질수록 생성물의 오일 수율은 증가하였고, gas, char의 생성물은 상대적으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. PS의 경우에는 600°C에서 97.12wt%의 높은 오일 수율을 나타내었고 스타이렌의 선택도도 69.42wt%로 높은 수율을 나타냈다. PP의 경우에도 오일의 수율이 600°C에서 91.73wt%였다. 혼합열분해의 경우 PP의 양이 많아질수록 오일의 수율은 감소하고, char의 양은 점차 증가함을 보였다.

Sample weight	5g
Initial temperature	20°C
Target temperature	450°C, 500°C, 550°C, 600°C
Ratio of mixture(PP:PS)	0:100, 30:70 50:50, 70:30, 100:0
Purge & carrier gas	Nitrogen
Flow rate of carrier gas	200ml/min

Table1. Experimental condition of PP, PS and their mixture pyrolysis

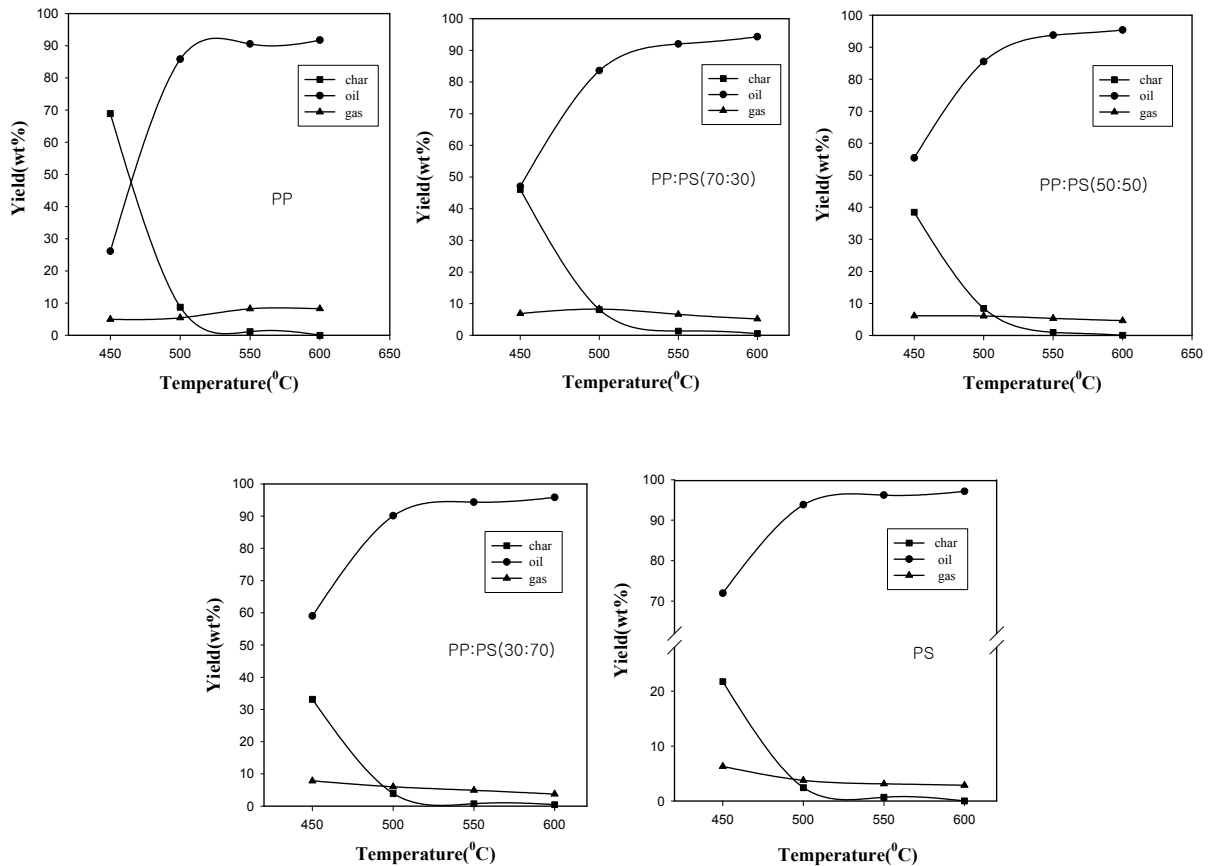


Fig.2. Yields(wt%) of liquid, gas, and char of PP-PS pyrolysis

### 3.2 GC, GC/MS 분석결과

PP의 분해 경향은 알려진 바와 같이 반응 온도에 상관없이 탄소수 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30인 프로필렌의 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10량체와 저분자로 분해된 프로필렌 다량체내의 탈 수소반응에 의해 생성된 alkene과 cycloalkane이 주로 생성됨을 보여주었다. PS는 오일 성분 중에서 가장 많이 생성되고 이용가치가 높은 스타이렌의 선택도가 가장 높았다. 혼합 열분해의 경우 PP의 비율이 많아질수록 스타이렌의 양이나 방향족 화합물의 양은 줄어들었으며, 비율이 같은 50:50(PP:PS)에서의 스타이렌은 반응온도가 증가할수록 양이 증가하는 경향을 보였다. 혼합 비율 (PP:PS=50:50)의 선택도를 Fig.3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 스타이렌의 양이 43.78~55.78wt%로 가장 많은 양을 차지하였고, trimer 또는 PP의 분해물인 C<sub>21</sub>이상의 화합물이 13.07~19.62wt%로 나타났으며 온도가 증가할수록 점차 감소하였다. 스타이렌의 화합물인  $\alpha$ -methyl Styrene은 온도가 높아질수록 감소하는 경향을 보이긴 하였으나, 뚜렷한 변화를 보이지 않았으며, PP의 초기 분해생성물인 2,4-Dimethyl-1-heptene의 경우에도 별다른 차이를 찾아볼 수 없었다.

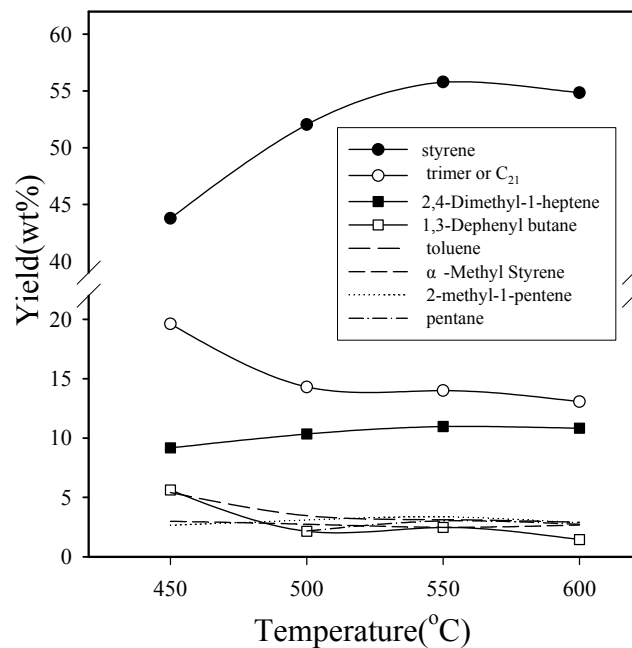


Fig.3. Temperature dependencies of selectivities(wt%) of respective compounds of oil products obtained from PP-PS(50:50) pyrolysis.

### 4. 참고문헌

- [1] 김영성, 선도원, 이영우, 손재익, “고분자 폐기물의 열분해 처리” 화학공업과 기술, 11(4), 238-248, 1993
- [2] John A. Marsh, C. Y. Cha and F. D. Guffey, “Pyrolysis of waste Polystyrene in Heavy Oil”, Chem. Eng. Comm. Vol. 129, 69-78, 1994
- [3] 김기홍, 전상철, 류경옥, “폐플라스틱의 열분해를 통한 자원 회수”, 한국 폐기물 학회지, 13(4), 504-513, 1996
- [4] Vesilind, P. A. and Rimer, A. Z. , “Unit Operation in Resource Recovery Engineering”, Prentice - Hall, Inc., 357-387, 1881
- [5] 김영성, 조성호, 손재익, “플라스틱 열분해의 생성물 회수특성. I. PS, HDPE, ABS의 열분해”, 화학공학, 30(3), 261-267, 1992