

열분해에 의한 내충격 폴리스티렌 해중합 생성물의 분포 특성

이봉희 · 유홍정 · 김대수[†]

충북대학교 공과대학 화학공학과

(2004년 10월 5일 접수, 2005년 1월 14일 채택)

Product Distribution Characteristics of High-Impact Polystyrene Depolymerization by Pyrolysis

Bong Hee Lee, Hong Jeong Yu, and Dae Su Kim[†]

Department of Chemical Engineering,

Chungbuk Nat'l. Univ., Cheongju 361-763, Korea

(Received October 5, 2004; accepted January 14, 2005)

초록 : 페플라스틱으로 수거되는 내충격 폴리스티렌의 액상연료로서의 재활용을 위해 열분해에 의한 HIPS 해중합 특성을 연구하였다. 열분해 온도 및 열분해 시간이 HIPS의 열분해에 미치는 영향을 조사하였다. HIPS의 열분해 반응 시작온도와 활성화에너지는 가열속도가 증가함에 따라 증가하였다. 전환율과 액체수율은 열분해 온도와 시간이 증가함에 따라 점진적으로 증가하였다. 열분해 과정에서 생성된 각각의 액체성분을 한국석유제품검질사소석유제품 품질기준에 기초하여 증류온도에 따라 가솔린, 등유, 경유, 중유로 분류하여 본 결과, 가솔린 > 중유 > 등유 > 경유 순이었다. 특히 가솔린 성분은 열분해된 HIPS의 51±6 wt%를 차지하였다.

Abstract: To recycle collected high-impact polystyrene (HIPS) wastes as liquid fuel, depolymerization characteristics of HIPS by pyrolysis was studied. The effects of temperature and time on the pyrolysis of HIPS were investigated. The depolymerization temperature and activation energy of HIPS pyrolysis increased with increasing heating rate. In general, conversion and liquid yield gradually increased with pyrolysis temperature and pyrolysis time. Each liquid product formed during pyrolysis was classified into gasoline, kerosene, light oil and heavy oil according to the distillation temperature based on the petroleum product quality standard of Korea Petroleum Quality Inspection Institute. As a result, the amount of liquid products produced during HIPS pyrolysis was in the order of gasoline > heavy oil > kerosene > light oil. Especially 51 ± 6 wt% of HIPS treated was obtained as gasoline.

Keywords: high-impact polystyrene(HIPS), pyrolysis, liquefaction, conversion, distillation.

1. 서론

현대 산업 사회에서 플라스틱이 차지하는 비중은 인구의 증가 및 산업 활동의 증가에 따라 더욱 커지고 있지만 이로 인해 발생하는 막대한 양의 폐플라스틱이 심각한 사회, 환경문제를 일으키고 있다.

모든 다른 폐기물과 마찬가지로 폐플라스틱 역시 가장 좋은 처리방법은 재활용일 것이다. 이런 의미에서 폐플라스틱은 열가소성인 경우 재활용이 비교적 용이하고 경제성을 갖는 것도 사실이다. 그러나 생산공정에서 배출되는 스크랩과 달리 생활 폐기물 속에 포함되어 있는 혼합 폐플라스틱의 경우 여러 종류가 함께 섞여 있어 서로간 상용성이 없기 때문에 재생되어지기 어렵거나, 재생되더라도 제품 또는 원료로서 가치를 상실하게 된다.

따라서 상용성 결핍을 극복하기 위해 다양한 연구와 노력이 시도되어 왔고, 종류별 사전분류에 의한 재생을 추진하였지만 인건비의 급격한 상승과 힘든 일의 기피현상까지 겹쳐 수동분류는 한계점에 도달하였고, 자동선별장치에 의한 분류도 그 경제성과 효

능성에 대한 의문을 완전히 불식시키지 못하고 있는 실정이다. 이러한 이유로 폐플라스틱은 우수한 재생성에도 불구하고 대부분 매립 및 소각처리되어 중대한 환경오염원으로 작용하고 있다. 때문에 최근 혼합 폐플라스틱을 사전분류 없이 그대로 처리할 수 있는 열분해 기술이 획기적인 폐플라스틱 처리방법으로 주목받고 있다.¹

폐플라스틱 열분해 공정은 폐플라스틱을 산소가 없거나 희박한 상태에서 고온으로 가열하는 방법이며 열분해 물질은 액상, 기상, 기상으로 나누어진다. 액상은 오일, 방향족 물질, 저분자 물질 등이며, 고상은 열분해 잔류물인 차르, 유기산, 방향족 물질 등이 주종을 이루고, 기체로는 C₁H₄~C₄H₆, H₂, H₂O, CO, CO₂ 등이 발생한다. 그러나 생성되는 고상, 기상, 액상의 양이나 그 조성은 플라스틱 종류, 열분해 온도, 열분해 시간, 가열속도, 수분함량 등의 변수에 따라 달라진다.²

한편 현재까지 플라스틱 열분해 공정에 대한 연구의 대부분은 반응기의 열분해 온도를 상온에서부터 시작하여 서서히 목표온도까지 도달하게 하는 시스템이고, 초기 반응기내의 공기를 퍼져 가스로 배출시킨 후 실험을 진행한 것이 일반적이다. 그러나 연속식 액화설비의 관점에서 생각해 볼 때 열분해 공정은 반응 처음부

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: dskim@chungbuk.ac.kr

터 목표온도에서 조업이 진행되며, 초기 반응기내의 공기는 그대로 내버려두는 것이 현실이다. 따라서 본 연구는 플라스틱 유회공정의 기초단계로서 내충격 폴리스티렌(HIPS) 시료를 상용화와 비슷한 반응조건으로 설정하여 초기 반응기내의 공기를 제거하지 않았으며, 실험초기부터 목표온도로 급격히 열분해시켜 반응시간 및 반응온도에 따른 전환율 및 오일, 가스 생성물의 수율 변화를 비교·분석하였다. 또한 생성된 오일을 한국석유품질검사소 석유제품 품질기준(산업자원부고시 제2001-149호)에 고시한 증류온도에 따라 분류함으로써 분해생성물의 특성에 대한 기초자료를 제공하고자 하였다.³⁴

2. 실험

2.1 시료

본 연구에서 사용한 HIPS시료는 LG화학(주)에서 제조한 HIPS 50IS로서 백색의 타원형 원통 모양의 펠렛이며 직경 2.7~2.8 mm, 높이 2.9~3.0 mm이고, 시료 하나의 무게는 19~21 mg이었다. HIPS 50IS는 사출성형용이므로 수평균분자량 50000 정도의 PS를 함유하고 있으며 용융지수는 200 °C에서 7.5 g/10 min이고 밀도는 1.03 g/cc이다. 사용된 HIPS 시료는 가열속도를 변화시켜(5, 10, 20, 40 °C/min) TGA(thermogravimetric analyzer 4100) 분석을 통한 열분해 특성을 바탕으로 반응온도 및 반응시간에 대한 실험조건을 설정하였다.

2.2 실험장치

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

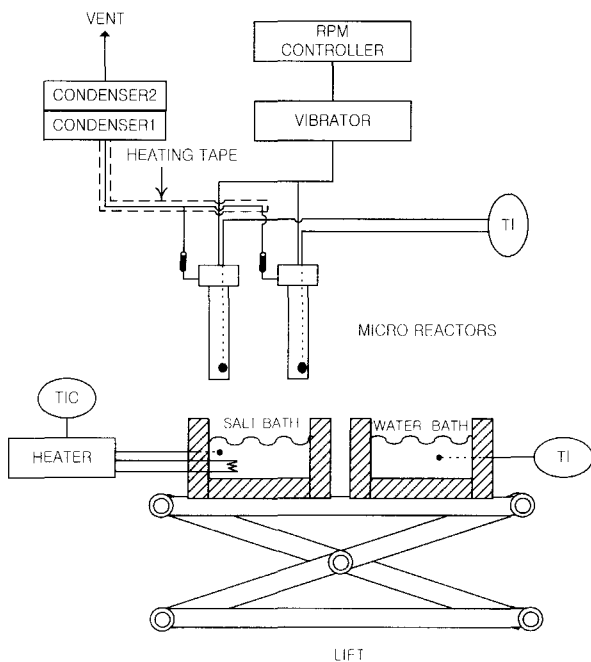


Figure 1. Experimental apparatus for HIPS pyrolysis.

응축장치는 파이렉스 시험관 2개를 이용하여 첫 번째 응축기에는 약 18~20 °C의 물을 순환시키고, 두 번째 응축기는 10 °C 이하의 얼음물을 순환시켰는데, 실제 두 번째 응축기에서 응축되는 휘발분의 양은 아주 적었으며, 본 연구에 제시된 오일회수 측정자료는 첫 번째 응축기의 응축량을 기초로 한 것들이다. 또한 반응기와 첫 번째 응축기를 연결시켜주는 관에 heating tape를 설치하여 관 내부에서 응축이 일어나는 것을 방지하였다.

반응기는 S.S. 316 재질로 2개를 제작하였으며 각 반응기의 용적은 30 mL이고 반응기의 내부온도를 측정하기 위하여 외경 3 mm의 K형 열전대를 설치하였다. 미분반응기의 상세한 재원을 Figure 2에 나타내었다.

염저조는 S.S. 316 재질의 직경 400 mm, 높이 400 mm의 용량을 갖고 있으며 외부에 25.4 mm 두께의 단열재를 사용하여 열 손실을 방지하였고, 온도 제어기를 부착하였다. 사용된 염은 KNO₃ 55.8 wt%와 Ca(NO₃)₂ 44.2 wt%의 혼합 용융염이며, 최초 가열시는 130~150 °C의 온도에서 결정수의 방출로 기포 발생이 매우 심하였다. 그 결과 용융염이 흘러 넘치게 되어 안전사고의 위험이 있으므로 혼합염의 초기 가열시 세심한 주의가 요구된다. 따라서 용융염은 혼합염을 소량씩 첨가하여 기포를 충분히 발생시킨 후 다시 첨가하는 방식으로 제조하였다.

진동기는 1마력의 직류모터에 속도 조절계를 부착하여 0~3600 rpm까지 조절할 수 있도록 하였으며 반응기의 상하좌우 진동을 위

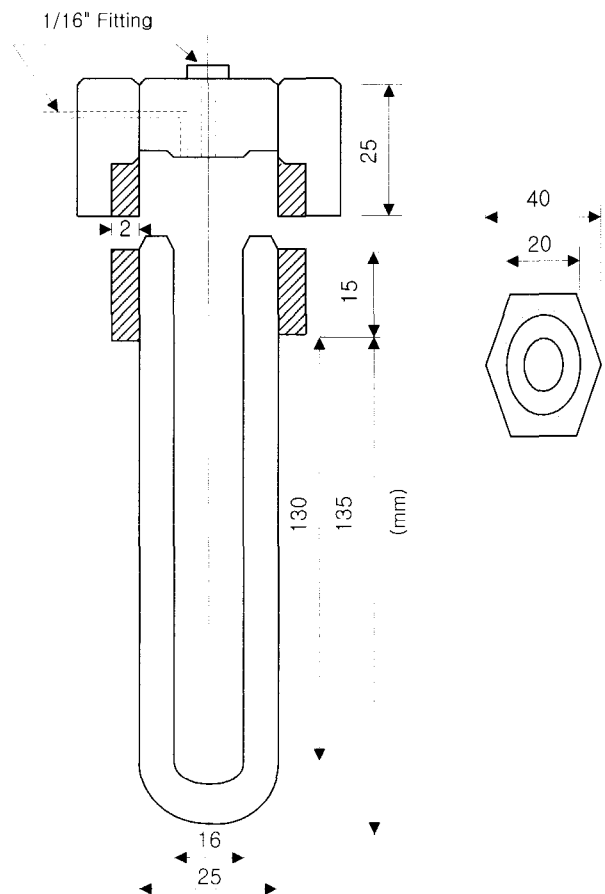
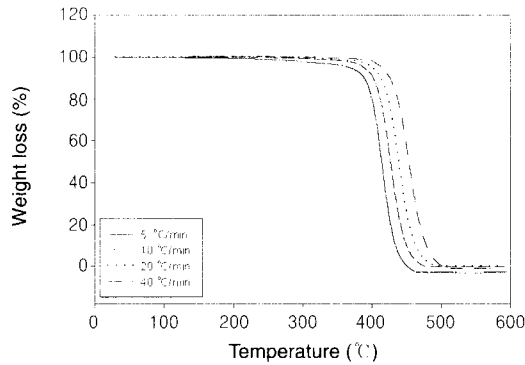


Figure 2. Microreactor for HIPS pyrolysis.

Table 1. Classification Method of Oil

Distillation temp.(°C)	Normal ~175	~265	~360	~450
Product	gasoline	kerosene	light oil	heavy oil
Remarks	vaporization more than 90% at maximum temp.			

**Figure 3. TGA curves of HIPS at different heating rates.**

하여 캡을 사용하였다. 실험시 반응기의 상하진폭은 12 mm, 좌우진폭은 10 mm 정도가 되었다. 열분해반응시 진동기는 시료 상호간의 균일한 열전달과 반응기 내부의 온도 구배를 최소화하기 위해 실험이 종료될 때까지 1500 rpm의 속도로 일정하게 유지하였다.

2.3 실험방법

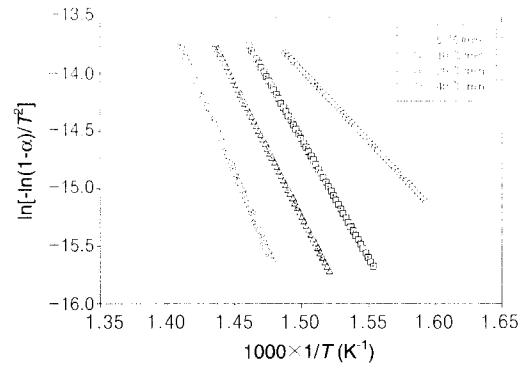
시료의 TGA 분석을 통한 열분해 특성에 근거하여 반응온도는 425, 450, 475, 500 °C로, 반응시간은 각각 20, 35, 50, 65분으로 설정하였다. 실험 시작 전에 염저조의 온도를 목표온도까지 미리 가열시킨 후 시료 10 g 가량을 2개의 미분반응기에 각각 나누어 장입한 다음, 실험대에 고정시키고 진동기를 1500 rpm으로 작동시켜 미분반응기를 상하좌우 회전시키면서 염저조에 담긴 후 반응을 진행시킨다. 이때 초기 염저조 온도는 반응온도보다 3 °C 정도 높게 하여 미분반응기의 가열로 인해 빼앗긴 열을 중당하도록 하였으며 반응이 완료될 때까지 열분해 온도를 일정하게 유지하였다.

반응이 완료되면 진동기를 멈추고 미분반응기와 첫 번째 응축기를 연결시켜주는 관을 분리한 다음 상온의 수조에 미분반응기를 담가 급격히 냉각하였다. 미분반응기의 온도가 상온까지 떨어지면 수조에서 꺼낸 후 실험대에서 분리하였다. 한편 열분해 완료 후 생성된 액체성분의 종류 특성을 확인하기 위해 한국석유품질검사소에서 고시한 분류온도에 따라 분류하였고, 분류방법은 Table 1에 나타내었다.

3. 결과 및 토론

3.1 시료의 열적 특성

실험에 사용된 HIPS시료의 가열속도 변화에 따른 TGA 결과를 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 가열속도가 증가할수록 높은 온도에서 분해가 시작된다는 사실을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 HIPS가 열분해할 때 축열과정을 거치게 되는데, 가열속도가 증가할수록 가열속도가 플라스틱의 축열속도를 증가하게 되어 분해반응이 시작되는 온도가 높아진다는 기존의 연구결과와도⁵ 잘 일치하고 있다.

**Figure 4. $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ vs. $1/T$ at heating rates of 5, 10, 20, 40 °C/min.****Table 2. Activation Energy(E_a) of Thermal Decomposition of The HIPS Determined by Coats-Redfern Method at Different Heating Rates**

Heating rate (°C/min)	5	10	20	40
Activation energy (kJ/mol)	103	173	193	230

한편 열분해되기 어려운 정도를 나타내는 한 척도로 활성화에너지를 들 수 있는데 이를 사용하면 속도론적 고찰 또한 가능해진다.⁶ 본 실험에서는 열분해 활성화에너지를 구하기 위하여 아래와 같이 Coats-Redfern 방법을⁷ 사용하였다.

$$\ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{1}{RT}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

여기서 α 는 분해분율(전환율), A 는 지수 앞자리 인자, β 는 승온속도(dT/dt), E_a 는 활성화에너지(J/mol), R 은 기체상수, 그리고 T 는 절대온도 (K)이다. 따라서 식 (1)의 $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ 에 대하여 $1/T$ 의 값을 Figure 4와 같이 도시해 기울기를 구한 다음, R 을 곱하면 활성화에너지 (E_a)를 구할 수 있으며, 이렇게 구한 열분해 활성화에너지를 Table 2에 정리하였다. 이 값들은 Anderson & Freeman,⁸ Jellinek & Luh,⁹ 그리고 Kokta 등이¹⁰ 보고한 250 kJ/mol, Marcilla & Beltran이¹¹ 발표한 276 kJ/mol 및 Miranda 등이¹² 구한 270 kJ/mol과는 서로 다른 값을 보여주고 있다. 이처럼 HIPS의 활성화에너지 값이 조금씩 다른 이유는 각각의 실험에 사용된 시료의 분자량, 결정성, 가교성 및 가열속도 등의 영향에서 기인된다고 Risby 등이¹³ 보고하였다.

3.2 열분해 생성물 및 생성된 오일성분의 종류 특성

Figure 5는 HIPS가 열분해할 때 반응시간, 반응온도, 전환율 관계를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 425 °C에서 20분 경과한 경우 전환율이 0.70을 넘게 되고 35분 경과한 경우 전환율이 0.85를 넘게 되며, 반응시간이 더욱 더 길어져도 전환율은 서서히 소량 증가하였다. 그리고 500 °C에서는 온도가 높아 반응이 빨리 진행되므로 전환율이 반응시간(20, 35, 50, 65분)에 관계없이 0.95로 거의 일정한 것으로 나타나 20분 이내에 반응이 거의 종결되는 것으로 나타났다.

Figure 6은 HIPS가 열분해할 때 반응시간, 반응온도, 가스수율의 변화를 보여주고 있다. 각각의 반응온도 및 반응시간에 관계없이 가스수율은 2 wt% 내외로 거의 일정한 생성량을 나타내고 있다. 이것은 주어진 실험 조건하에서 HIPS가 열분해 과정을 거치는 동안 가스는 전체 수율에서 차지하는 비율이 상대적으로 매우 적으며, 반응초기에 대부분 생성됨을 짐작케 한다.

Figure 7은 HIPS가 열분해할 때 반응온도 및 반응시간 변화에 따른 가솔린수율의 변화를 나타내고 있다. 425 °C에서 가솔린의 수

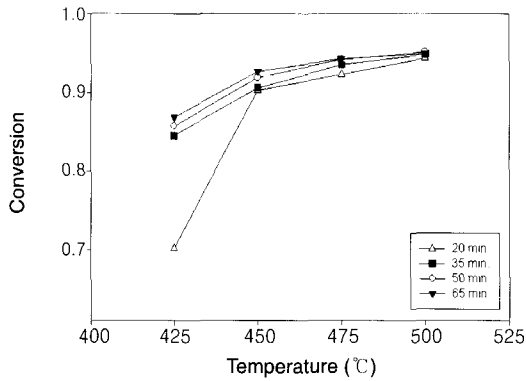


Figure 5. Conversion change with time and temperature during the pyrolysis of HIPS.

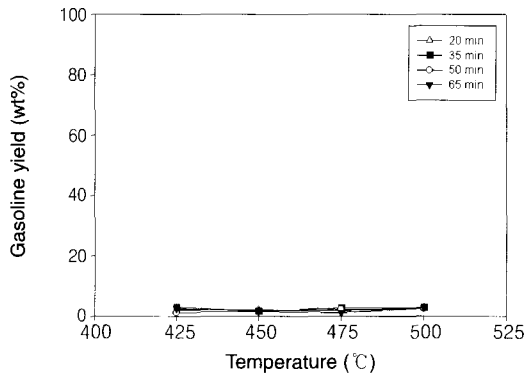


Figure 6. Gas yields with time and temperature for the pyrolysis of HIPS.

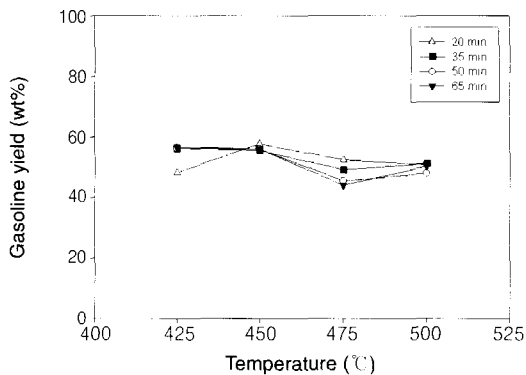


Figure 7. Gasoline yields with time and temperature for the pyrolysis of HIPS.

율은 20분 경과 후 48% 정도로 나타났는데 이는 전환율이 0.70으로 낮는데 기인하며 35분 경과 후 전환율이 0.85를 넘어갈 경우에는 반응시간의 증가에 관계없이 56~57 wt%로 거의 일정한 수준을 유지하고 있다. 450 °C에서 가솔린의 생성량은 반응시간에 관계없이 56~57 wt%로 거의 일정한 수준을 유지하고 있다. 그리고 475, 500 °C에서는 수율이 44~51 wt%로 감소하였으며, 상대적으로 반응시간에 따라 민감하게 변하는 경향을 보여주고 있다.

Figure 8은 HIPS가 열분해 시 반응온도 및 반응시간과 등유성분의 수율변화를 나타내었다. 반응시간이 20분인 경우 모든 온도에서 상대적으로 등유성분의 수율이 낮게 관측되었으며 이는 등유성분이 반응후기에 대부분 생성되었음을 짐작할 수 있게 한다. 주어진 모든 온도조건 하에서 35분 이상 경과 후 등유성분의 수율은 15±5 wt% 범위에 있으며, 분해 반응이 거의 완료되는 경우 최종 생성물의 성분 조성이 크게 영향을 받지 않았음을 나타내고 있다.

한편, HIPS를 열분해할 때 반응온도, 반응시간, 경유성분 수율과의 관계를 Figure 9에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 주어진 조건에서 경유성분의 수율은 8±1 wt% 범위에 있으며, 반응온도 및 반응시간에 관계없이 거의 일정한 수치를 기록하고 있다. 이러한 현상은 가스성분의 수율과 마찬가지로 경유성분도 열분해 반응 초기에 대부분 생성되었음을 짐작케 한다.

Figure 10은 반응시간 및 반응온도 변화에 따른 중유성분의 수율변화를 보여주고 있다. 전체적인 그래프의 추이를 살펴보면 반응온도가 425에서 475 °C로 증가할수록 중유성분의 수율도 계속

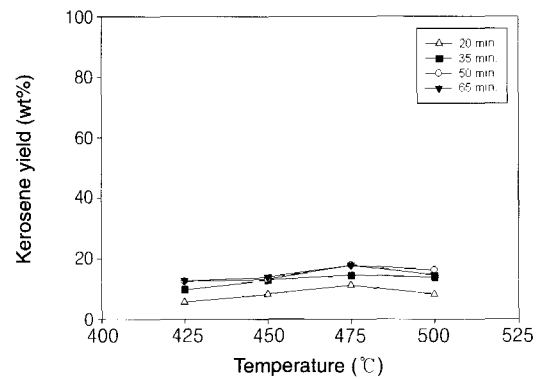


Figure 8. Kerosene yields with time and temperature for the pyrolysis of HIPS.

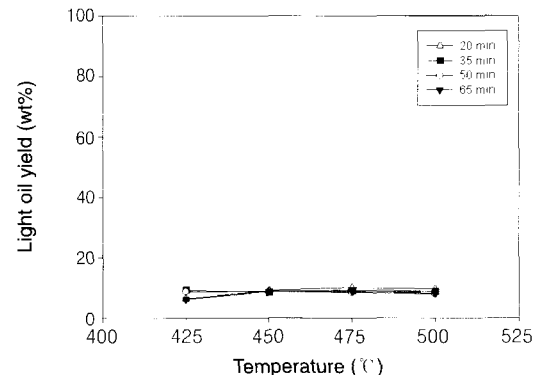


Figure 9. Light oil yields with time and temperature for the pyrolysis of HIPS.

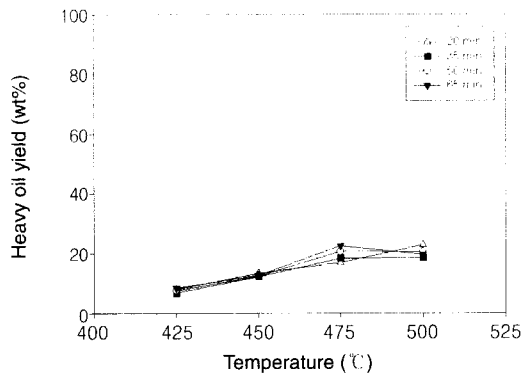


Figure 10. Heavy oil yields with time and temperature for the pyrolysis of HIPS.

증가하였지만, 475와 500 °C의 온도에서는 비슷한 생성량을 나타내고 있다. 이것은 HIPS가 열분해할 때 475 °C 부근의 온도에서 높은 수율로 열분해가 완료됨을 짐작할 수 있게 한다.

4. 결론

HIPS를 반응시간 및 반응온도 변화에 따라 희박한 산소상태에서 실험 초기부터 목표온도로 급격히 열분해시켜 전환율, 오일수율 및 가스수율 등의 변화를 비교·분석하였고, 생성된 액체성분을 한국 석유품질검사소에서 고시한 증류온도에 따라 분류한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 사용된 HIPS의 열적 특성을 파악하기 위해 가열속도의 변화(5, 10, 20, 40 °C/min)에 따라 TGA 분석 및 열분해 활성화에너지를 구해본 결과 가열속도가 증가할수록 분해반응이 시작되는 온도와 활성화에너지의 값이 증가하는 경향을 나타냈으며, 열분해 잔류물도 거의 없음을 보여주었다.

둘째, HIPS는 425 °C에서 20분 경과 후 열분해 전환율이 0.70에 도달하였고 35분 경과 후에는 전환율이 0.85 이상 진행되었으며, 반응온도가 높을수록 35분 이내에 분해반응이 거의 종결되므로 35분 이후에는 상대적으로 반응시간 변화에 크게 영향을 받지 않았다. 그리고 분해유의 생성비율은 가솔린 > 중유 > 등유 > 경유 성분 순서이며, 가솔린성분이 분해유의 51±6 wt%를 차지하였다.

감사의 글 : 이 논문은 2004년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. J. Hayashi, T. Nakahara, K. Kusakabe, and S. Morooka, *Fuel Processing Technology*, **55**, 265 (1998).
2. M. V. S. Murty, E. A. Grulke, and D. Bhattacharyya, *Polym. Deg. Stab.*, **61**, 421 (1998).
3. H. J. Yu, S. Y. Park, and B. H. Lee, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **19**, 198 (2002).
4. H. J. Yu, S. Y. Park, and B. H. Lee, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **19**, 258 (2002).
5. K. H. Kim and K. O. Ryu, *J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc.*, **13**, 329 (1996).
6. S. J. Park, G. Y. Heo, and J. R. Lee, *Polymer(Korea)*, **26**, 344 (2002).
7. D. Mathew, C. P. R. Nair, K. Krishnan, and K. N. Ninan, *Polym. Sci., Polym. Chem.*, **37**, 1103 (1999).
8. D. A. Anderson and E. S. Freeman, *J. Polym. Sci.*, **54**, 253 (1961).
9. H. H. G. Jellinek and M. D. Luh, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3672 (1966).
10. B. V. Kokta, J. L. Valada, and W. N. Martin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 17 (1976).
11. A. Marcilla and M. Beltran, *Polym. Deg. Stab.*, **50**, 117 (1995).
12. R. Miranda, J. Yang, C. Roy, and C. Vasile, *Polym. Deg. Stab.*, **72**, 469 (2001).
13. T. H. Risby, J. A. Yergey, and J. J. Scocca, *Anal. Chem.*, **54**, 2228 (1982).