

## 폴리에틸렌 열분해 생성물의 분포 특성

이동환 · 최홍준 · 김대수 · 이봉희<sup>†</sup>

충북대학교 공과대학 화학공학과

(2007년 12월 17일 접수, 2008년 2월 13일 채택)

### Distribution Characteristics of Pyrolysis Products of Polyethylene

Dong Hwan Lee, Hong Jun Choi, Dae Su Kim, and Bong Hee Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering,

Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

(Received December 17, 2007; Accepted February 13, 2008)

**초록 :** LDPE, LLDPE 및 HDPE의 반응온도 및 반응시간에 따른 저온 열분해 특성을 연구하였다. 실험범위는 반응온도에 대하여 425 °C에서 500 °C이었고 반응시간은 35분에서 65분이었다. 열분해 생성물들은 한국석유품질검사소의 석유제품 품질기준에 따라 휘발유, 등유, 경유 및 왁스로 분류하였다. TGA분석결과, 3종류의 시료 모두가 가열속도를 증가시키에 따라 열분해 개시온도가 증가하는 것으로 나타났으며, 일정한 가열속도에서 열분해 개시온도는 LDPE<LLDPE<HDPE 순이었다. 열분해 전환율과 각 생성물의 수율은 반응온도 및 반응시간에 따라 증가했으며 475 °C 이상에서는 모든 폴리에틸렌 시료의 전환율이 90 wt% 이상이였다. 휘발유와 등유의 수율은 450 °C, 65분에서 최대이었으며 475 °C 이상에서는 약간 감소하는 것으로 나타났다.

**Abstract :** To investigate the characteristics of pyrolysis for LDPE, LLDPE and HDPE, the low temperature pyrolysis was carried out in the range of 425 to 500 °C for 35 to 65 min. The liquid products formed during pyrolysis were classified into gasoline, kerosene, light oil and wax according to the distillation temperatures based on the petroleum product quality standard of Korea Petroleum Quality Inspection Institute. TGA experiments for three PE samples showed that the onset temperature of pyrolysis increased with increasing heating rate, and the onset temperature of pyrolysis at a fixed heating rate was in the order of LDPE<LLDPE<HDPE. The conversions and yields of liquid products increased with pyrolysis temperature and pyrolysis time. The conversions of all samples were higher than 90 wt% at above 475 °C. Yields of gasoline and kerosene were highest at 450 °C, 65 min and decreased slightly at above 475 °C.

**Keywords :** LDPE, LLDPE, HDPE, pyrolysis, yield.

## 서 론

플라스틱은 내부식성, 가공성, 고기능성 등 여러가지 우수한 성질로 인하여 각종 산업분야 뿐만 아니라 이제는 우리 일상 생활에서도 없어서는 안될 중요한 재료로서 그 사용분야와 사용량이 지속적으로 확대되어 왔다. 그러나 플라스틱 사용량의 증대는 플라스틱 폐기물의 증대를 가져왔고 이에 의한 환경오염 문제가 심각한 사회문제로 대두된지도 30여년이 지났다. 특히 플라스틱은 다른 소재에 비하여 화학적·물리적 성질이 뛰어난 특성으로 인하여 폐플라스틱 처리 과정에서도 상당한 어려움을 겪어왔고 현재까지도 경제성이 있는 상용규모의 처리공정이 제대로 가동되고 있지 못한 실정이다.<sup>1</sup>

폐플라스틱 중 극히 일부 품목은 안전상 이유 등으로 별도로 저장되는 경우도 있지만, 우리가 재활용품으로 관심을 갖는 품목은 재생

되거나 소각 또는 매립으로 최종 처분된다. 그러나 이들 플라스틱을 소각하여 처리하는 경우 유독한 다이옥신 등의 발생으로 인하여 대기 오염을 유발하게 되어<sup>2-4</sup> 오염 방지 시설을 위한 투자비가 커지게 되며, 플라스틱은 발열량이 높아 소각로 내벽의 단열재를 열화시키는 등의 문제를 일으킨다. 폐플라스틱은 매립되는 경우에는 폐기물에 포함되어 있는 각종 유해물질이 토양에 잔류하거나 지하수 및 지표수를 오염시키는 등의 환경오염문제를 야기시킨다.<sup>5</sup> 그러나 최근의 석유자원 고갈이라는 중대한 문제에 직면함에 따라 국제원유가격이 배럴당 \$100에 근접하게 되었고 원유가격의 상승은 폐플라스틱의 재활용 또는 자원화를 자원의 재순환이라는 점에서 다시 크게 주목할 만한 과제로 부각시키고 있다.<sup>6-8</sup> 본 연구는 폐플라스틱의 재활용 방법 중 하나인 열분해기술의 개발에 중점을 두었으며, 특히 액체 생성물의 수율이 큰 저온열분해기술의 개발에 역점을 두었다. 폐플라스틱의 저온열분해공정의 장점은 에너지원으로 이용할 수 있는 양질의 생성물을 회수할 수 있다는 것과 2차 환경오염을 감소시킬 수 있다는 것이다.<sup>9,10</sup>

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: bhlee@chungbuk.ac.kr

폐플라스틱 저온 열분해 공정은 폐플라스틱을 산소가 없거나 희박한 상태에서 450~500 °C로 하여 분해시키는 방법이며 열분해 물질은 액상, 고상, 기상으로 나누어진다.<sup>11</sup> 액상은 오일, 방향족물질, 저분자 물질 등이며 고상은 열분해 잔류물인 char, 유기산, 방향족 물질 등이 주종을 이루고, 기체로는 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> 등이 발생한다.<sup>12-14</sup> 그러나 생성되는 고상, 기상, 액상의 양이나 그 조성은 플라스틱 종류, 열분해 온도, 열분해 시간, 가열속도, 수분함량 등의 변수에 따라 달라진다.<sup>15-17</sup> 한편, 현재까지 플라스틱 열분해 공정에 대한 연구의 대부분은 반응기의 열분해 온도를 상온에서부터 시작하여 서서히 목표온도까지 도달하게 하는 방법이 사용되어 왔으며, 초기 반응기 내의 공기를 질소 등의 퍼지가스로 배출시킨 후 실험을 진행한 것이 일반적이다. 그러나 연속식 액화설비의 관점에서 생각해 볼 때 열분해 공정은 반응 처음부터 목표온도에서 조업이 진행되며, 초기 반응기 내의 공기는 그대로 내버려두는 것이 현실이다.

본 연구에서는 LDPE(low density polyethylene), LLDPE(linear low density polyethylene) 및 HDPE(high density polyethylene)의 세가지 시료에 대한 저온열분해 액화 특성을 규명하기 위하여, 우선 TGA를 이용하여 상기 세가지 시료에 대한 열분해 특성을 고찰하여 보았으며, 염조(salt bath)를 이용하여 연속식 열분해공정과 유사한 반응조건을 유지시키면서 세가지 PE에 대한 반응시간 및 반응온도에 따른 전환율 및 각종 수율들을 측정하였다. 이렇게 측정된 세가지 PE의 전환율 및 수율들은 HDPE에 대한 Yu 등<sup>18</sup> 연구자료와 LDPE에 대한 Park 등의<sup>19</sup> 연구자료와 함께 비교한 후, 반응온도 및 반응시간이 LDPE, LLDPE 및 HDPE의 저온 열분해 전환율 및 수율에 미치는 영향을 종합적으로 분석·검토 하였다.

## 실 험

**시료.** 본 연구에서 사용한 LDPE, LLDPE 및 HDPE의 시료는 미분반응기의 크기를 고려하여 직경이 3~5 mm의 것을 사용하였다. LDPE 시료는 (주)LG화학에서 제조한 Lutene MB9205(0.916 g/cm<sup>3</sup> at 23°C, MI=24)로서 회백색을 띠는 구형 모양으로 시료 하나의 무게는 약 37~42 mg이었다.

LLDPE 시료는 한화석유화학(주)에서 제조한 LLDPE 7635(0.924 g/cm<sup>3</sup>, MI=20)로서 회백색의 일반형 모양으로 시료 하나의 무게는 19~27 mg이었다.

HDPE 시료는 삼성종합화학(주)에서 제조한 F120A(0.956 g/cm<sup>3</sup>, MI=0.044)로서 회백색을 띠는 원통형 모양으로 시료 하나의 무게는 약 16~18 mg 정도 되었다.

**실험장치.** 본 연구에 사용된 장치는 미분반응기, 염조, 수조, 진동기 및 응축기 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.

응축기는 Pyrex시험관 2개를 이용하여 첫 번째 응축기에는 약 18~20 °C의 물을 순환시키고, 두 번째 응축기는 냉동장치를 설치하여 10 °C 이하의 물을 순환시켰는데, 실제 두 번째 응축기에서 응축되는 휘발분의 양은 거의 없었으며 본 연구에 제시된 오일회수 측정

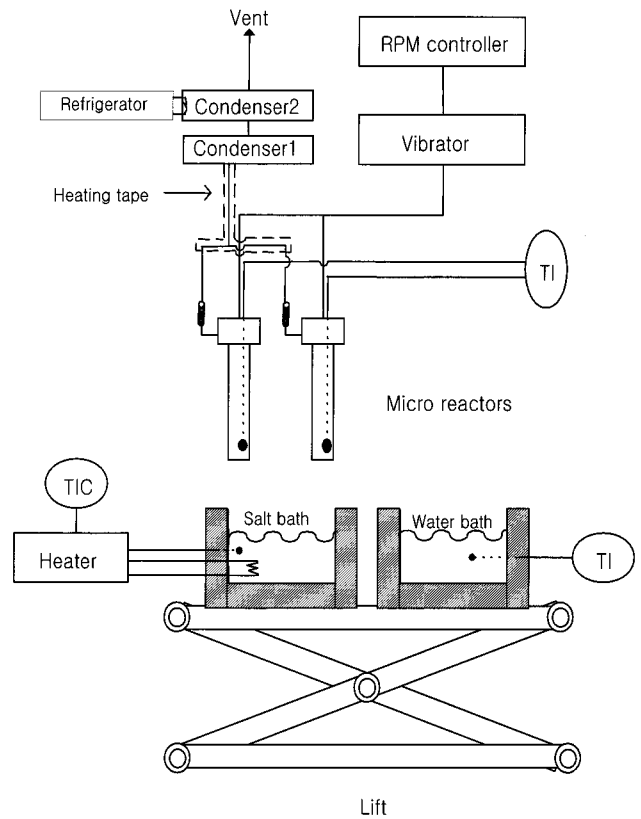


Figure 1. Experimental apparatus for polyethylene pyrolysis.

자료는 첫 번째 응축기의 응축량을 기초로 한 것들이다. 또한 미분반응기와 첫 번째 응축기를 연결시켜주는 관에 가열테이프를 설치하여 관 내부에서 응축이 일어나는 것을 방지하였다.

미분반응기의 재질은 S.S. 316을 사용하였으며 2개를 제작하였고 용적은 각기 30 mL이고 미분반응기의 내부온도를 측정하기 위하여 외경 3 mm의 K type 열전대를 설치하였다. 미분반응기의 상세한 제원을 Figure 2에 나타내었다.

염조는 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 KNO<sub>3</sub> 55.8 wt%와 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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 위하여 캠(cam)을 사용하였다. 실험시 미분반응기의 상하진폭은 12 mm, 좌우진폭은 10 mm 정도가 되었다. 열분해 반응시 진동기는 시료 상호간의 균일한 열전달과 반응기 내부의 온도 구배를 최소화하기 위해 실험이 종료될 때까지 1500 rpm의 속도로 일정하게 유지하였다.

**실험방법.** 각각의 시료들의 열분해 특성을 해석하기 위해 반응온

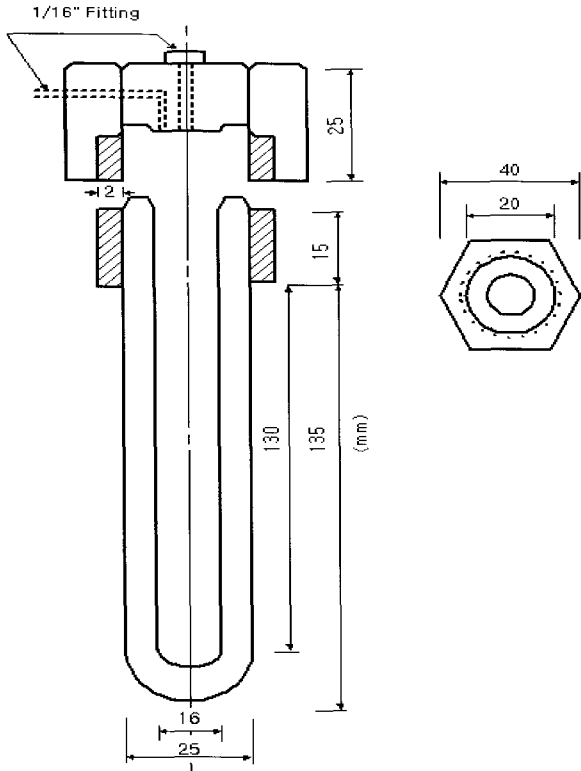


Figure 2. Micro reactor for polyethylene pyrolysis.

Table 1. Classification Method of Oil

Distillation temp. (°C)	Room temp.	~265	~360	~450
Product	Gasoline	Kerosene	Light oil	Wax

도를 각각 425, 450, 475, 500°C, 반응시간을 각각 35, 50, 65분으로 설정하여 실험하였다. 실험에 들어가기에 앞서 염조의 온도를 반응온도까지 미리 가열시킨 후 시료 10 g 가량을 2개의 미분반응기에 각각 5 g씩 넣고 캡(cap)을 잠근 다음, 거치대에 고정시키고 진동기를 1500 rpm으로 작동시킨 후 미분반응기를 염조에 담그고 목표시간동안 반응을 진행시켰다. 이때 초기 염조의 온도는 반응온도보다 3 °C 정도 높게 하여 미분반응기의 가열로 인해 빼앗긴 열을 충당하도록 하였으며 반응이 완료될 때까지 실험온도를 일정하게 유지하도록 하였다. 반응시간이 완료되면 진동기를 정지시키고 미분반응기를 응축기와 연결된 관으로부터 분리한 후 상온의 수조에 담가 냉각시켰다. 냉각이 완료되면 미분반응기를 거치대에서 분리하였다.

열분해 원료 후 생성된 액체성분의 증류 특성을 확인하기 위해 175 °C의 실리콘오일조와 265, 360 °C의 염조를 순서대로 배열하고, 생성된 액체성분이 들어있는 시험관을 먼저 175 °C의 실리콘오일조에서 20 분간 증류시킨 후 무게를 측정하였다. 초기 생성물이 들어 있는 시험관 무게에서 각 단계별 측정된 무게를 순차적으로 빼내어 감량된 무게를 각각의 액체 생성물의 양으로 하였다. Table 1에 한국석유품질검사소에서 고시한 증류온도에 따른 분류기준을 나타내었다.

### 결과 및 토론

폴리에틸렌의 열분해 특성. Figure 3은 사용된 시료들의 가열속도

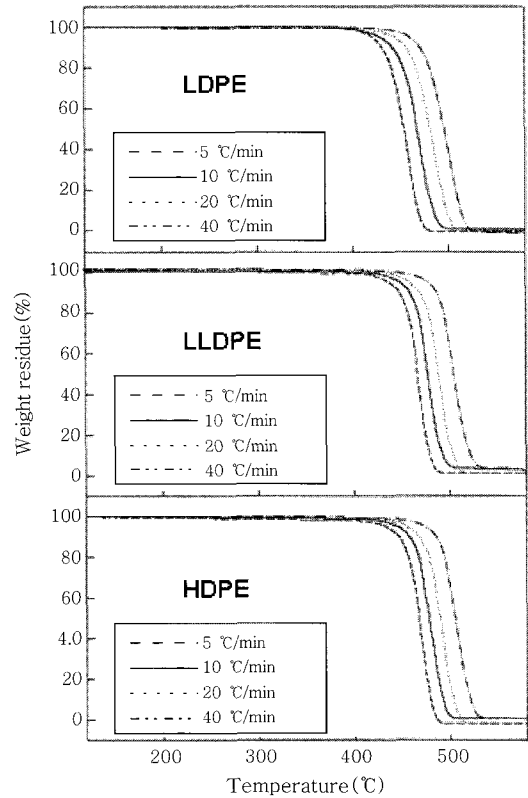


Figure 3. TGA curves of PE samples at different heating rates.

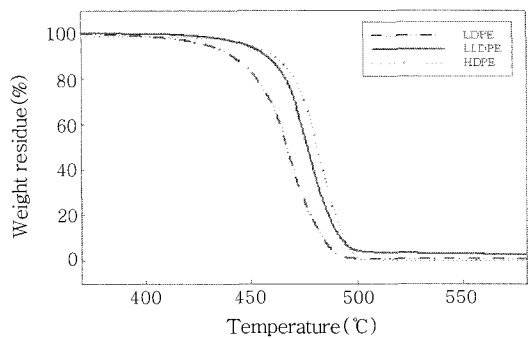


Figure 4. TGA curves of PE samples at a heating rate of 10 °C/min.

변화에 따른 TGA 결과를 나타낸 것이다. 이 그림을 통해 가열속도가 증가함에 따라 높은 온도에서 열분해가 시작된다는 사실을 확인할 수 있었고, 이러한 결과는 폴리에틸렌이 열분해할 때 축열과정을 거치게 되고 가열속도가 증가할수록 플라스틱의 축열속도를 증가하게 되어 분해반응이 시작되는 온도가 높아진다는 기존의 연구결과와 일치하는 것을 확인할 수 있었다.<sup>20</sup> 그리고 세 가지 시료가 동일한 온도에서 열분해가 일어나지 않았지만 이와 같은 결과로 세 가지 시료 모두 최소한 400 °C 이상에서 열분해 반응이 시작된다는 사실을 알 수 있었고 이 결과를 바탕으로 실험조건을 설정할 수 있었다.

Figure 4는 가열속도가 10 °C/min일 때, 각각의 시료들의 TGA 곡선을 나타낸 것이다. 이 그림을 통해 LDPE가 가장 낮은 온도에서 열분해가 시작되지만 분해되는 속도는 다른 시료들에 비해 비교적 느

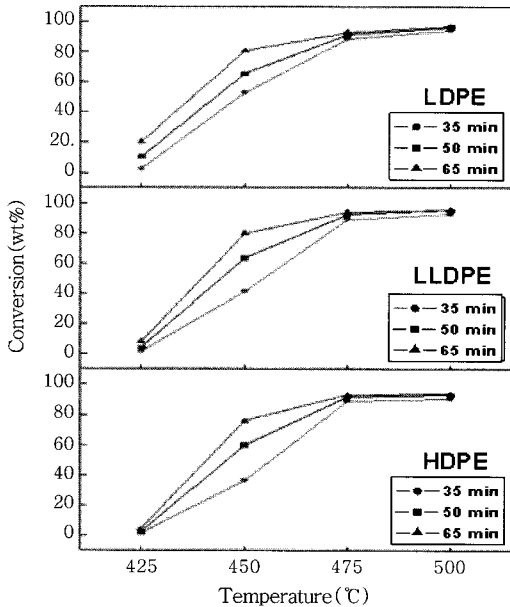


Figure 5. Conversion change with time and temperature during pyrolysis of PE samples.

린 것을 확인할 수 있고, LLDPE와 HDPE는 열분해가 시작되는 온도는 거의 같지만 온도가 증가함에 따라서 LLDPE가 더 빠른 속도로 분해되는 것을 알 수 있다.

**폴리에틸렌의 전환율.** 반응시간과 반응온도에 따른 각각의 시료들의 전환율을 Figure 5에 나타내었다. 450 °C에서 반응시간의 변화에 따라 가장 큰 전환율의 편차를 보여 주었고, 475 °C 이상에서는 시간에 따른 편차는 거의 나타나지 않았지만 세 가지 시료 모두 90 wt% 정도의 전환율을 나타냈다. 이 결과는 다시 말해 450 °C 이상의 온도에서 열분해 반응이 활발하게 진행되며 적어도 반응온도가 475 °C 이상은 되어야 열분해 반응이 안정적인 단계에 진입한다는 것을 의미한다. 전반적인 그래프의 경향을 살펴보면 반응온도 425 °C, 65분 간의 전환율은 LDPE는 20.5 wt%, LLDPE는 8.4 wt%, HDPE는 4.5 wt%이었다. 이것은 LDPE는 열분해 반응이 본격적으로 시작됨을 의미하지만 HDPE의 경우에는 거의 반응이 진행되지 않았음을 의미한다. 이와 같은 결과를 통해 폴리에틸렌을 열분해하여 90 wt% 이상의 전환율을 얻기 위해서는 475 °C 이상에서 50분 이상 열분해를 시켜야 한다는 것을 알 수 있다.

**수율.** Figure 6은 반응시간과 반응온도에 따른 각각의 시료들의 가스의 수율을 나타낸 것이다. 450 °C까지는 온도가 증가함에 따라 가스의 수율도 서서히 증가하고 있지만, 475 °C 이상에서는 반응시간과 가스수율과의 상관관계가 크지 않았다. HDPE의 경우 450 °C까지는 반응시간과 관계없이 가스 수율이 상승하지만, 475 °C 이상에서는 수율의 변화가 거의 없는 것으로 나타나고 있다. LDPE와 LLDPE의 경우에는 두 시료가 모두 450 °C까지는 가스수율이 상승하다가 475 °C 이상에서는 가스수율이 오히려 감소하는 현상을 나타냈다. 반응시간에 대한 가스수율의 변화는 HDPE, LDPE 및 LLDPE 모두 450 °C 이하에서는 반응시간이 길수록 가스수율이 증가하지만 450 °C 이상에서는 반응시간의 영향이 거의 없는 것으로 나타난다. 위의 결과를 종합해 볼 때 가스수율은 열분해 초기온도인

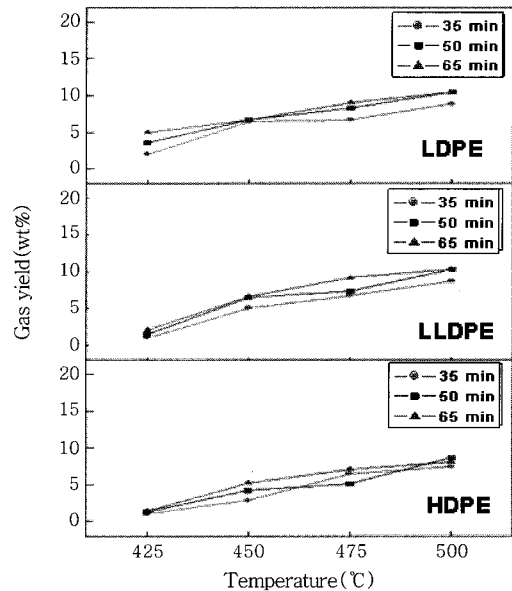


Figure 6. Gas yields with time and temperature for pyrolysis of PE samples.

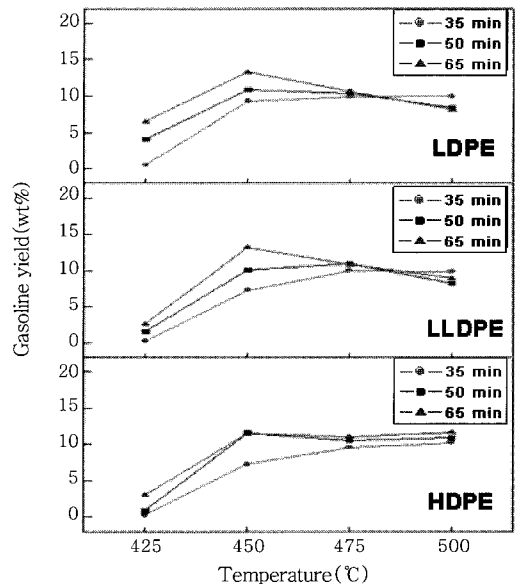


Figure 7. Gasoline yields with time and temperature for pyrolysis of PE samples.

425 °C에서부터 활성온도인 450 °C 사이에서는 반응시간에 따라 영향을 받지만 그 이후의 온도에서는 반응시간의 영향이 미약하다고 판단된다.

Figure 7은 반응시간과 반응온도에 따른 각각의 시료들의 가솔린수율을 나타낸 것이다. 반응온도별로 수율을 살펴보면 425 °C에서 450 °C 사이에서 수율이 평균 8 wt% 이상 급격히 증가하고 그 이상의 반응온도에서는, 시료에 따라 서서히 감소하거나 일정한 상태를 유지하는 것으로 나타난다. 즉, HDPE의 경우에는 475 °C 이후에는 일정함을 유지하였으나 LDPE와 LLDPE의 경우에는 반응온도와 시간이 증가함에 따라 감소하는 모습을 보여주었다. 이 같은 결과를 통해 폴리에틸렌을 열분해할 때 가솔린의 수율을 향상시키기 위해서는

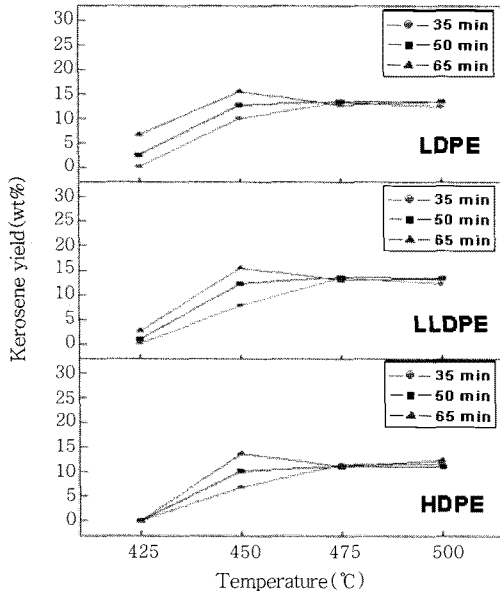


Figure 8. Kerosene yields with time and temperature for pyrolysis of PE samples.

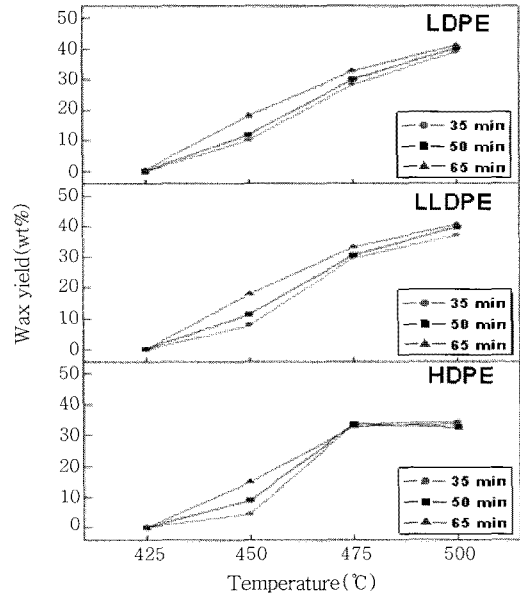


Figure 10. Wax yields with time and temperature for pyrolysis of PE samples.

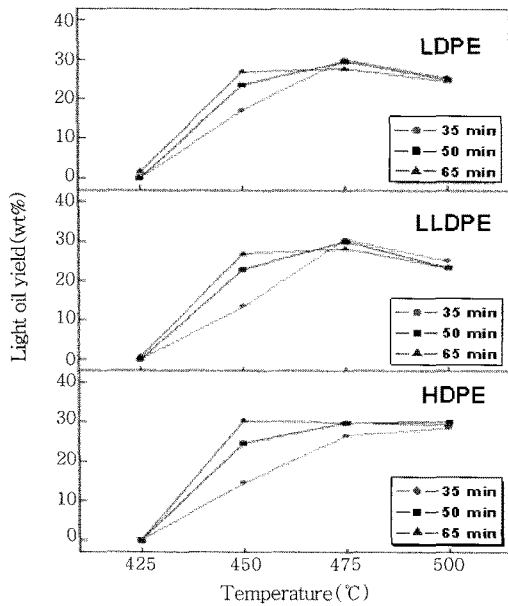


Figure 9. Light oil yields with time and temperature for pyrolysis of PE samples.

450 °C에서 65분 정도를 반응시키는 것이 가장 이상적이라는 사실을 알 수 있다.

Figure 8은 반응시간과 반응온도에 따른 각각의 시료들의 등유 수율을 나타낸 것이다. 등유의 수율은 그림에서 알 수 있듯이 가솔린의 수율과 전반적으로 유사한 경향을 보이고 있다. 다만 LDPE 및 LLDPE의 경우, 반응온도 475 °C 이상에서 가솔린의 수율은 온도증가에 따라 약간 감소하는데 반해 등유의 수율은 거의 일정한 상태를 유지하고 있음을 알 수 있다. 특히, HDPE의 경우에는 반응온도 425 °C에서 등유성분의 수율이 반응시간과 관계없이 0 wt%를 나타냈다. 이것은 425 °C에서 HDPE는 열분해가 완전히 진행되지 않으며

열분해 생성물도 가스와 가솔린에 국한된다고 판단할 수 있다. 그러나 다른 시료들이나 다른 반응온도에서는 가솔린 수율과 마찬가지로 450 °C, 65분에서 가장 큰 수율이 발생했고 475 °C 이후의 온도에서는 수율의 변화가 거의 없었다. 그리고 450 °C에서 등유성분의 수율이 반응시간에 가장 민감하게 영향을 받는 것을 알 수 있으며, 이 결과로 가솔린과 등유의 수율을 향상시키기 위해서는 450 °C, 반응시간 65분이 최적이라는 것을 알 수 있다.

Figure 9는 반응시간과 반응온도에 따른 각각의 시료들의 경유 수율을 나타낸 것이다. HDPE의 경우, 등유의 경우와 비슷한 경향을 보이고 있으나, LDPE 및 LLDPE의 경우는 450 °C까지는 경유의 수율이 급격히 증가하며, 475 °C 이상에서는 완전히 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한 반응시간과 관계없이 모든 시료가 425 °C에서는 경유의 수율이 0 wt%로 나타났다. 경유의 수율은 475 °C에서 가장 많은 수율을 보였고 그 양은 등유 수율의 두 배가 넘는 30±1 wt%였다. 이상의 얻어진 가솔린·등유·경유 수율의 결과로 볼 때 폴리에틸렌의 열분해시 오일 성분의 수율을 높이기 위해서는 최소한 반응온도 450 °C 이상, 반응온도 65분을 유지시켜야 한다는 사실을 알 수 있다.

Figure 10은 반응시간과 반응온도에 따른 각각의 시료들의 왁스 수율을 나타낸 것이다. 경유 수율과 마찬가지로 425 °C에서 왁스성분의 수율은 반응시간과 관계없이 0 wt%를 나타냈다. HDPE의 경우 475 °C에서 33±1 wt%로 가장 높은 수율을 나타냈다. 반응온도가 425 °C에서 475 °C까지 증가할수록 왁스성분의 수율은 계속 증가하였지만, 475 °C 이후에서는 수율의 변화가 거의 없었다. 그러나 LDPE와 LLDPE의 경우에는 475 °C 이후에도 계속해서 왁스의 수율이 꾸준히 증가하였고 500 °C에서 40±2 wt%의 수율을 보였다. 이런 현상이 나타난 것은 앞에서 LDPE와 LLDPE의 경유 수율이 HDPE와 다르게 475 °C 이후 온도에서 수율이 감소하는 것과 미세하지만 가솔린의 수율도 HDPE는 475 °C 이상에서 수율이 유지되는데 비해 LDPE와 LLDPE는 수율이 감소하는데 이유가 있다고 판

단된다. 따라서 폴리에틸렌의 열분해시 오일성분의 수율을 향상시키기 위한 가장 좋은 조건은 반응온도 450~475 °C에서 반응시간 65분이라고 예측할 수 있다.

## 결 론

폴리에틸렌 시료들의 등온 열분해 실험을 온도 및시간의 함수로 진행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 폴리에틸렌 시료들의 TGA 분석 결과 열분해 순서는 LDPE>LLDPE>HDPE 임을 확인 하였다. 그리고 가열속도가 증가할수록 분해반응이 시작되는 온도가 증가하였다. 반응기내에서 열분해 되는 순서는 TGA분석 결과와 거의 일치하는 결과를 보여주었다.

둘째, 폴리에틸렌은 450 °C 이상의 온도에서 열분해 반응이 활발하게 진행되며 적어도 반응온도가 475 °C 이상은 되어야 열분해 반응이 안정적인 단계에 진입하였다. 90 wt% 이상의 전환율을 얻기 위해서는 반응온도 475 °C, 반응시간 50분 이상을 유지해야 하고, 휘발유, 등유 등의 오일성분의 수율을 높이기 위해서는 450 °C, 반응시간 65분이 최적의 조건으로 판단되었다.

셋째, 활성온도인 450 °C 이하에서는 반응시간에 따른 수율 변화가 컸으나, 그 이상의 온도에서는 반응시간에 따른 전환율과 수율 변화가 매우 적었다. 따라서 실제 폴리에틸렌의 열분해에서 주요반응인자는 반응시간보다는 반응온도인 것으로 판단된다.

**감사의 글 :** 이 논문은 2006년도 충북대학교 학술연구 지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음(This work was supported by the research grant of the Chungbuk National University in 2006).

## 참 고 문 헌

1. K. H. Kim, S. C. Chun, and K. O. Ryu, *J. Solid Wastes Eng. Soc.*, **13**, 504 (1996).

2. M. W. Shaub and W. Tsang, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 721 (1983).

3. K. Ramdoss and R. Tarrer, *Fuel*, **77**, 293 (1998).

4. R. Miranda, H. Pakdel, C. Roy, and C. Vasile, *Polym. Degrad. Stabil.*, **73**, 47 (2001).

5. J. K. Lee, *Prospect. Ind. Chem.*, **3**, 16 (2000).

6. D. S. Ryu, S. S. Kweon, H. S. Lee, and C. K. Lee, *J. Kor. Soc. Environ. Engineers*, **23**, 207 (2001).

7. J. Hayashi, T. Nakahara, K. Kusakabe, and S. Morooka, *Fuel Process. Technol.*, **55**, 265, (1998).

8. G. Luo, T. Suto, S. Yasu, and K. Kato, *Polym. Degrad. Stabil.*, **70**, 97 (2000).

9. M. Lee, Y. T. Hong, and S.B. Rhee, *Synth. Met.*, **69**, 515 (1995).

10. P. T. Williams, *Waste Treatment and Disposal*, John Willy and Sons, Chichester, UK, 1998.

11. R. Miranda, J. Yang, C. Roy, and C. Vasile, *Polym. Degrad. Stabil.*, **72**, 469 (2001).

12. B. H. Hegberg, W. H. Hallenbeck, and G. R. Brenniman, *Resour. Conserv. Recycl.*, **9**, 89 (1993).

13. O. Laguna, *Revista de Plasticos Modernos*, **65**, 427 (1992).

14. J. A. Conesa, R. Font, A. Marcilla, and A. N. Garcia, *Energy Fuels*, **8**, 1238 (1994).

15. M. V. S. Murty, E. A. Grulke, and D. Bhattacharyya, *Polym. Degrad. Stabil.*, **61**, 421 (1998).

16. J. A. Conesa, R. Font, and A. Marcilla, *Energy Fuels*, **11**, 126 (1997).

17. D. S. Scott, S. R. Czernik, J. Piskorz, and A. G. Radlein, *Energy Fuels*, **4**, 407 (1990).

18. H. J. Yu, B. H. Lee, and D. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **27**, 84 (2003).

19. S. Y. Park, J. H. Kim, and B. H. Lee, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23**, 307 (2006).

20. K. H. Kim and K. O. Ryu, *J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc.*, **13**, 329 (1996).