

비산회재를 이용한 합성제올라이트가 LDPE 및 PP 열분해에 미치는 영향 연구

남윤미, 이진홍, 김성수*, 문승현*, 정수현*

충남대학교 환경공학과

*한국에너지기술연구원 폐기물열분해연구센터

A Study on the Effects of Fly Ash-Derived Zeolites on the Pyrolysis Behaviors of Polyethylene and Polypropylene

Youn-Mi Nam, Jin-Hong Lee, Seong-Soo Kim*, Seung-Hyun Moon, Soo-Hyun Chung*

Department of Environmental Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Korea

*Waste Pyrolysis Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon, Korea

서론

무촉매 열분해에 비해 촉매 열분해는 반응 온도를 낮출 수 있을 뿐만 아니라 좁은 분자량 분포를 얻을 수 있다[1, 2]. 이러한 장점 때문에 촉매에 의한 열분해는 폐기물 재생 분야에서 주요 연구대상이 되어왔다. 폐플라스틱 열분해를 위해 사용되는 다양한 촉매 중에서 제올라이트는 높은 산성도와 분자체 효과를 갖기 때문에 광범위하게 사용되고 있다[3, 4]. 본 연구는 수열반응을 통해 비산회재로부터 제올라이트를 합성하고 합성된 제올라이트를 LDPE 및 PP의 열분해 촉매로 사용하여 열분해 액상 생성물의 수율 및 비점분포에 미치는 영향을 평가하였다.

실험

1) 제올라이트 합성 및 특성조사

본 실험은 보령 발전소의 비산회재를 사용하였으며 4N의 NaOH를 이용하여 알칼리 처리를 통한 제올라이트 합성을 하였다. 70g의 비산회재와 NaOH 용액 350ml를 혼합한 후 150°C에서 12, 18, 24, 36시간 동안 각각 수열반응시켜 반응시간에 따른 합성 제올라이트의 특성을 조사하였다. 열처리한 혼합물은 여과한 후 증류수로 미반응한 Na⁺ 이온을 세척한 다음 원심분리를 거쳐 110°C에서 건조하였다. 제올라이트로 합성한 비산회재와 비합성 비산회재는 X-선 회절분석기(RIGAKU D/MAX-III)와 SEM(Scanning Electirc Microscope)을 이용하여 합성에 따른 결정구조의 변화를 조사하였다.

2) 열분해실험

열분해 실험은 호남석유화학의 LDPE와 PP를 사용하였으며 부피 1000cm³의 회분식 반응기에서 이루어졌다. 비산회재를 이용한 합성 제올라이트의 성능을 비교하기 위하여 SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 각각 19.1, 5.23인 일본 Tosoh Company의 modernite와 HY 제올라이트를 사용하여 수율 및 비점분포를 비교하였다. 플라스틱/제올라이트 무게비는 HY 제올라이트의 경우 0.05, 그 외 제올라이트에 대해서는 0.1로 혼합한 후 PID 조절기를 이용한 전기 히터로 내부온도를 실온에서 5°C/min로 승온시킨 후 플라스틱의 균일한 용융을 위해서 300°C에서 30분간 유지하였다. 그리고 다시 6°C/min으로 승온시켜 LDPE는 450°C까지, PP는 400°C까지 상승시킨 후 열분해가 완전히 종료될 때까지 유지하였다. 열분해 생성물은 대부분 액상 및 가스상이었고 고체 잔류물의 양은 무시할 정도였다. 열분해가 이루어지는 동안 Carrier Gas로 질소가스를 60ml/min으로 주입하였다. 응축되지 않는 가스성분은 대기로 배출시키고 액상생성물은 응축된 열분해 오일로서 재생하였다. 액상 열분해 오일의 비점분포는 SIMDIS(Simulated Distillation: HP6890 Gas Chromatograph)를 사용하여 조사하

었다.

결과 및 토론

1) XRD

그림 1은 사용된 비산회재의 XRD 분석결과를 보여준다. 비산회재의 주성분은 quartz(SiO_2), mullite($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)이다. 그림 2는 수열반응시 반응시간이 증가함에 따른 XRD 패턴의 변화를 보여준다. 비산회재를 이용한 합성 제올라이트의 주요 형태는 analcime이고 그 양은 반응시간이 길어질수록 증가함을 알 수 있다.

2) SEM

합성 전의 비산회재는 그림 3(a)과 같이 구형을 나타내지만 제올라이트로 합성한 비산회재는 반응시간이 길어질수록 여러 가지 형태를 보이고 있다. 반응시간 12시간 전에 이미 analcime 구조가 나타나기 시작해서 18시간에서 24시간 사이에 완전히 생성되다가 20시간 이후에는 analcime 구조가 변화하기 시작하는 것을 알 수 있다.

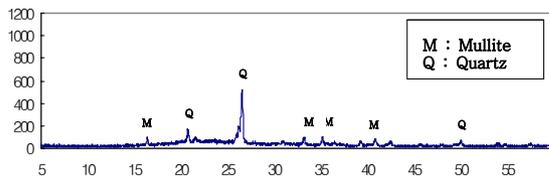


Figure 1. XRD patterns of the as-received fly ash

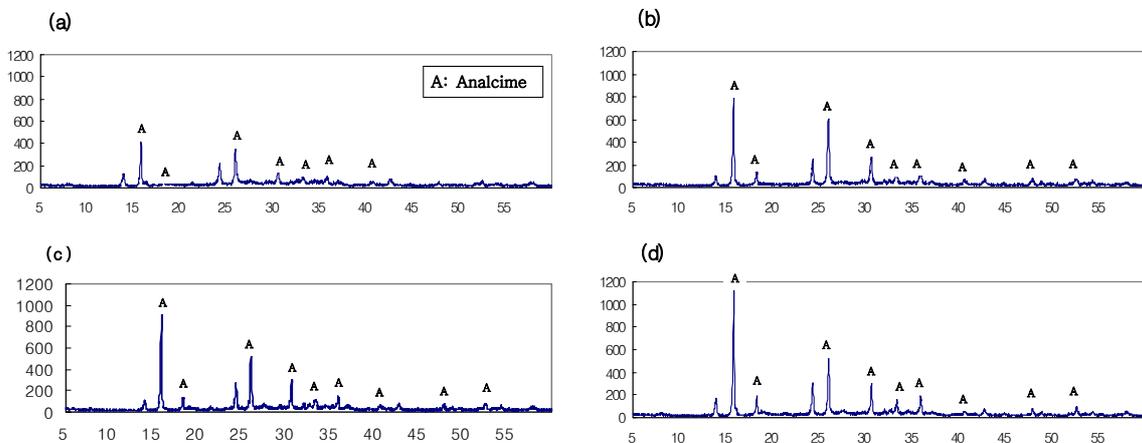


Figure 2. XRD patterns of the fly ash-derived zeolites synthesized at 150°C in 4 N NaOH solution : (a) 12 hours; (b) 18 hours; (c) 24 hours; (d) 36 hours.

3) LDPE 열분해

그림 4는 비산회재를 이용한 합성 제올라이트를 이용하여 LDPE를 열분해한 결과 생성된 오일의 수율과 비점분포를 보여준다. modernite와 HY 제올라이트의 비점분포는 무촉매일 경우와 확연한 차이를 보인다. 이것은 modernite 및 HY 제올라이트의 높은 산성도로 인하여 LDPE가 좀더 작은 탄화수소로 분해되었음을 보여준다. 비산회재를 이용한 합성 제올라이트에 의한 열분해 결과로 생성된 오일의 비점분포는 무촉매일 경우와 비교하여 크게 차이를 보이지 않는 것으로 나타나 비산회재를 이용한 합성제올라이트가 LDPE의 열분해

를 위한 촉매로서는 크게 효과적이지 않음을 알 수 있다.

4) PP 열분해

그림 5는 비산회재를 24시간 반응시켜 얻은 합성 제올라이트를 이용하여 열분해한 PP의 액상 생성물의 수율과 비점분포를 상용 제올라이트와 비교하여 나타낸 그림이다. modernite와 HY 제올라이트를 이용한 PP의 열분해로 생성된 오일의 비점분포는 LDPE에서와 같이 무촉매의 경우보다 현저히 낮게 나타났다. 그러나 비산회재를 이용한 합성 제올라이트에 의한 PP의 열분해 결과로 생성된 오일의 비점분포는 LDPE와 달리 비교적 낮게 나타나 modernite와 HY 제올라이트와 비슷한 정도의 효과를 보이고 있다. 비산회재를 이용한 합성 제올라이트가 LDPE 열분해에 대해서는 효과적이지 않지만 PP 열분해에 대해서는 효과적인 이유는 PP가 C-C 결합의 분리를 촉진하는 tertiary carbon을 체인에 많이 가지고 있어 LDPE에 비해 촉매의 산성도가 높을 필요가 없기 때문으로 보인다[8]. 한편, 비산회재를 이용한 합성 제올라이트의 안정성 조사를 위하여 동일한 합성 제올라이트에 대하여 앞서 설명한 열분해 실험을 3번 연속반복한 결과 오일의 수율 및 비점분포는 거의 변화가 없게 나타나 비산회재를 이용한 합성 제올라이트가 PP에 대하여 양호한 안정성을 갖는 것을 알 수 있다(그림 6).

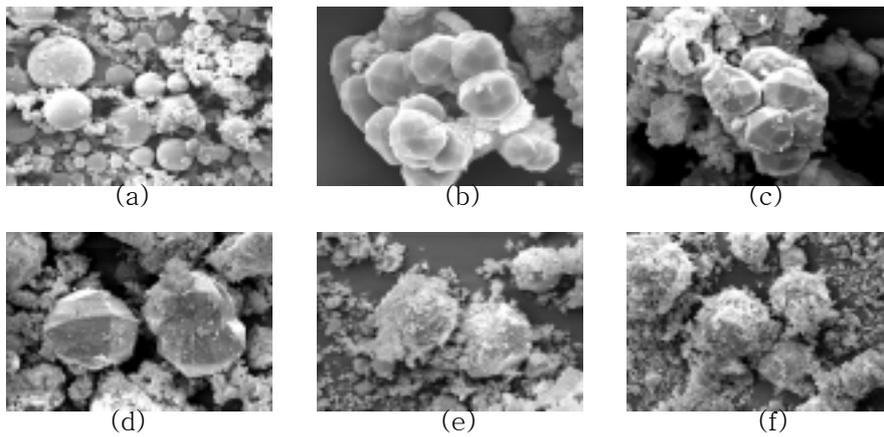


Figure 3. SEM photographs of the as-received fly ash and the fly ash-derived zeolites synthesized at 150°C in 4 N NaOH solution : (a) as-received fly ash (b) 12 hours; (c) 18 hours; (d) 24 hours; (e) 30 hours; (f) 36 hours.

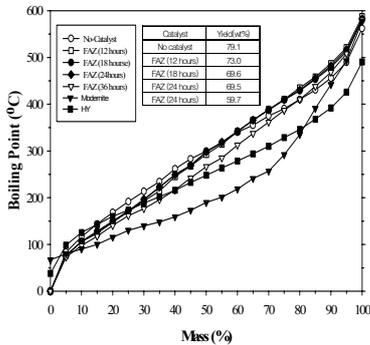


Figure 4. Yields and boiling point distributions of the liquid pyrolysis products using LDPE obtained over fly ash-derived zeolites synthesized

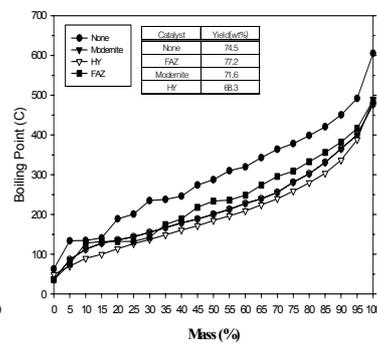


Figure 5. Yields and boiling point distributions of the liquid pyrolysis products using PP (reaction time : 24 hours)

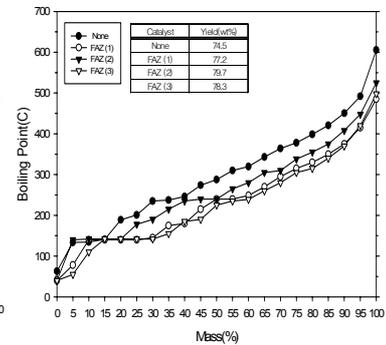


Figure 6. Yields and boiling point distributions of the liquid pyrolysis products obtained from stability test of the fly ash-derived zeolite (reaction time : 24 hours).

결론

비산회재를 150°C에서 4M의 NaOH 용액으로 수열반응시켜 제올라이트를 합성하고 LDPE 및 PP의 열분해 촉매로 사용하였다. 그리고 합성된 제올라이트가 LDPE 및 PP 열분해 거동에 미치는 영향을 열분해 수율 및 비점분포로 평가하였다. 주요 연구결과는 다음과 같다.

- (1) 본 연구의 실험조건 하에서, 비산회재를 이용한 합성 제올라이트의 주요 형태는 analcime이었고, 그 양은 반응시간에 따라 증가하였다.
- (2) 비산회재를 이용한 합성 제올라이트는 LDPE 열분해에 대해서는 그리 효과적이지 않았으나 PP 열분해에 대해서는 효과적인 반응을 보였다. 이러한 결과는 PP가 C-C 결합의 분리를 증진시키는 tertiary carbon을 체인에 많이 가지고 있어 촉매의 산성도가 LDPE에 비해 높을 필요가 없기 때문으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 과기부 국가지정연구실 사업에 의한 연구비에 의해 수행된 연구로 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. W. Park, E. Y. Hwang, J. R. Kim, J. K. Choi, Y. A. Kim, H. C. Woo, "Catalytic Degradation of Polyethylene over Solid Acid Catalysts," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 65, 193-198(1999).
2. W. Zhao, S. Hasegawa, J. Fujita, F. Yoshii, T. Sasaki, K. Makuuchi, J. Sun and S. Nishimoto, "Effects of Zeolites on the Pyrolysis of Polypropylene," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 53, pp. 120-135, 1996.
3. P. Onu, C. Vasile, S. Ciocilteu, E. Iojoiu, H. Darie, "Thermal and Catalytic Decomposition of Polyethylene and Polypropylene," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 49, pp. 145-153(1999).
4. F. Pinto, P. Costa, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, "Pyrolysis of Plastics Wastes: 2. Effect of Catalyst on Product Yield," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 51, pp. 57-71(1999).
5. X. Querol, A. Alastuey, J. L. Fernández-Turiel, A. López-Soler, "Synthesis of Zeolites by Alkaline Activation of Ferro-Aluminous Fly Ash," *Fuel*, Vol. 74, No.8, pp. 1226-1231 (1995).
6. X. Querol, A. Alastuey, A. Lopez-Soler, F. Plana, J. Andrés, R. Juan, P. Ferrer, C. R. Ruiz, "A Fast Method for Recycling Fly ash: Microwave-Assisted Zeolite Synthesis," *Environ. Sci. Technol*, Vol. 31, pp. 2527- 2533(1997).
7. X. Querol, J.C. Umaña, F. Plana, A. Alastuey, A. Lopez-Soler, A. Medinaceli, A. Valero, M.J. Domingo, E. Garcia-Rojo, "Synthesis of Zeolites from Fly Ash at Pilot Plant Scale. Examples of Potential Applications," *Fuel*, Vol. 80, pp. 857-865(2001).
8. J. Aguado, D. P. Serrano, J. M. Escola, E. Garagorri, J. A. Fernández, "Catalytic Conversion of Polyolefins into Fuels over Zeolite Beta," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 69, pp.11-16(2000).