

폐플라스틱 열분해 재생유의 불안정한 요인 규명과 무수탄산나트륨으로 품질 향상

서영화[†] · 고광윤*

수원과학대학 환경보건과 · *아주대학교 화학과

(2007년 9월 12일 접수, 2007년 12월 13일 채택)

A Close Examination of Unstability and a Quality Improvement using Anhydrous Na₂CO₃ in Waste Plastic's Thermal Pyrolysis Oil

Young-Hwa Seo[†] · Kwang-Youn Ko*

Department of Environmental Health, Suwon Science College · *Department of Chemistry, Ajou University

ABSTRACT : Study on the instability of waste plastic's thermal pyrolysis oil was carried out for the purpose of improving its quality. The reaction of pyrolysis oil with ozone changed double bonds into aldehydes and ketone, estimated that HDPE pyrolysis oil contained ~45 wt% 1-alkene type olefins, and PP pyrolysis oil did ~73 wt% olefins, which consisted of ~47 wt% secondary and ~20 wt% primary alkenes. The dark brown color and odor of pyrolysis oil were improved by eliminating double bonds, indicated that they were directly related to unsaturated hydrocarbons. Container test showed that metal can affected oil quality worse than the brown glass bottle. Antioxidant added into pyrolysis oil was consumed up to 90% within 2~3 days and the wt. composition of unsaturated hydrocarbons in pyrolysis oil was not changed within 50 days, inferring that instability of pyrolysis oil due to unsaturated bonds can be stabilized by antioxidants. Adsorption test on silica gel, activated carbon and alumina to remove precipitates in oil produced a good result, but not enough to remove moisture. However, cheap anhydrous sodium carbonate showed the best removal efficiency of moisture as well as precipitates in oil. Therefore the pyrolysis oil quality improvement was accomplished by applying anhydrous Na₂CO₃ into the production plant.

Key Words : Waste Plastics, Pyrolysis Oil, Quality Improvement, Antioxidant, Anhydrous Sodium Carbonate

요약 : 폐플라스틱 열분해 재생유의 품질 향상을 위하여 불안정화 요인 규명 연구를 수행하였다. 열분해 재생유를 오존화 반응시킨 결과 이중결합 불포화탄화수소가 알데히드와 케톤으로 변하면서 폐HDPE 열분해 재생유의 약 45%는 1-알켄구조 불포화탄화수소이며, 폐PP 열분해 재생유는 ~47%의 secondary alkene과 ~20%의 primary alkene을 포함한 약 73 wt% 불포화탄화수소를 함유하고 있음을 확인하였다. 오존화 반응 후 기름의 냄새, 짙은 색도가 개선되었는데 이중결합 불포화탄화수소와 관련이 있음을 확인하였다. 저장 용기 별 시험에서는 철제 캔이 갈색 유리병보다 좀 더 기름의 질 변화를 일으킴을 보여주었다. 기름에 투입된 항산화제는 2~3일 만에 90 여 wt%가 소모되면서 항산화제 기능으로 인하여 불포화탄화수소 올레핀은 50일이 지나도 안정하였다. 불순물질 제거 흡착여과 시험에서는 실리카, 활성탄, 알루미나 순으로 불순물질 제거효율이 좋으나 수분의 제거효율은 낮았다. 무수탄산나트륨과 무수황산마그네슘의 수분 및 침전물 제거효율이 모두 높으나 실제 열분해재생유 생산 공정에 원가상승을 거의 하지 않은 무수탄산나트륨을 투여·혼합·여과하여 기름의 품질 향상을 달성하였다.

주제어 : 폐플라스틱, 열분해재생유 품질 향상, 항산화제, 무수탄산나트륨

1. 서 론

폐플라스틱을 열분해하여 생산된 재생유는 유류 가격의 상승으로 난방유로서 수요가 꾸준히 늘고 있지만, 저 품질의 원료, 낮은 생산 원가 등에 의하여 재생유의 품질이 낮아 소비자가 선호하여 사용할 수 있도록 품질의 향상이 필요하다.

폐플라스틱을 열분해시켜 생산되는 재생유는 원료 폐플라스틱 모노머의 화학적인 구조에 따라 화학적 조성은 매우 다르게 나타난다. 단순히 폴리에틸렌(Polyethylene: PE)이나 폴리프로필렌(Polypropylene: PP)과 같은 범용 플라스틱을 열

분해하여 얻은 재생 기름은 원래 플라스틱 특성상 왁스계열의 파라핀과 1-알켄구조의 불포화 올레핀이 주로 기름의 조성을 이루고 있다.^{1,2)} 열분해 재생유 생산 수율을 높이기 위하여 열분해 후 종류온도 300°C 이상의 종류탑에서 수집하고 비점 재생유는 사슬이 긴 탄화수소의 함량이 많아 실의 온도 14~15°C 이하에서 기름 하층에서 뿐만 액적 상태의 고형화가 진행되는 것이 관측되는데 기름을 흔들어주면 다시 액체로 상이 변하다가 다시 고체화하는 현상이 반복된다. 탄소 수 17 이상(C₁₇H₃₆)의 사슬이 긴 포화 탄화수소는 20°C에서 고체상태인데³⁾ 폐플라스틱 열분해 재생오일은 탄소 수 17 이상의 포화, 불포화탄화수소도 다량 혼합되어 있어서 중량비가 상대적으로 낮은 고분자 탄화수소는 저온에서 고형화하다가 용매 특성이 강한 저분자 탄화수소에 의해 다시 용해

* Corresponding author
E-mail: yhseo@ssc.ac.kr
Tel: 031-350-2375

Fax: 031-350-2230

하는 현상이 반복된다. 더구나 불포화탄화수소는 π 전자 결합도 갖고 있어서 산소나 자외선에 의하여 쉽게 라디칼이 형성되어 분해되거나 재증합을 하여 탄화물질을 생성할 가능성도 있다. 이러한 현상은 난방유로 버너에 분사될 때 유류의 분사 속도를 저감시키고, 불완전연소를 일으켜서 버너 분사노즐에 불완전 연소 화합물이 누적되어 소비자들이 재생 기름의 사용을 기피하는 원인이 되기도 한다. 그리고 혼합 폐플라스틱은 PE와 비슷한 외형을 가진 ABS, 나일론, 폐합성수지 등 여러 종류의 폐합성수지가 혼합되어 있어서 열분해 공정 후 생산된 재생유는 순수한 기름 성분 이외에 극성이 있는 성분 혹은 비중이 큰 잔류 불순물을 포함하고 있어서 기름저장탱크 하단부에 침전물과 같은 불투명한 물질을 발생한다.

폐플라스틱 열분해 재생 기름은 이렇게 열적으로 분해되어 생성된 탄화수소 물질 이외에 플라스틱 제조시 첨가되는 공정촉진제(가황제, 정전기방지제), 안정제(항산화제, 열적안정제, 자외선 차단제), 품질 개선제(가소제, 가황제, filler, 유기염료, 유기안료, 물리적 특성 강화제)⁴⁾ 등 다양한 화학물질들이 열분해공정에서 잔류물질로 떨어지기도 하지만 일부분은 열분해 재생유에 불순물로 잔류하여 재생유를 화학적으로 불안정하게 하거나, 재생유를 저장하는 도중에 조성 물질의 질 변화, 색, 탁도, 점도 등의 물리적인 특성들의 변화와, 역한 냄새를 심화시키는 요인으로 작용한다.

이러한 문제점으로부터 폐플라스틱 열분해유의 질 향상을 위해서는 폐플라스틱 재질의 선별, 선택적으로 부가가치가 높은 조성을 갖는 재생유 생산 공정 개발과, 생산된 재생유 질 저하가 일어나지 않도록 후처리 방안이 고려되어야 한다. 폐플라스틱의 재질 선별은 가장 바람직하여 각 지자체에서 폐플라스틱을 선별하는데 많은 설비투자를 하고 있지만 잘 선별된 폐플라스틱은 물질 재활용에 주로 이용되고 그 이외에 품질 혼합 폐플라스틱 및 합성수지들이 주로 재생유를 생산하는데 사용된다. 근래에는 포장재 폐 필름만 수거하여 열분해시켜 재생유를 생산하는 시설도 있지만 포장재 폐 필름 안에도 음식물 찌꺼기나 폐필름 이외의 쓰레기가 함유되어 있어서 원료를 선별화하는 데에는 현실적으로 한계가 있다. 이러한 혼합 폐플라스틱으로 적당히 탄소 사슬이 크래킹되고, 탄소가지가 많이 치환된 고급연료유의 조성을 갖는 재생유의 생산은 촉매 열분해 공정⁵⁾이나 열분해 후 정체 중류공정에 의하여 가능하다.⁶⁾ 실리카-알루미나 계열의 촉매를 이용한 많은 촉매 열분해관련 자료 중 최근의 Kaminsky⁷⁾는 루이스산 촉매인 $AlCl_3$ 도 이용하여 PE 열분해공정에서 열분해온도를 낮춤으로서 공정에너지 소비량을 저감할 수 있다고 보고하였다. 그러나 대부분의 촉매열분해공정자료는 실험실적인 혹은 그보다 더 규모가 작은 mg단위의 결과로서 생성된 기름의 질은 고급연료유에 가까운 성상을 갖고 있지만 하루에 수십 톤 이상의 폐플라스틱을 처리하는 대규모 공정에서는 촉매공정의 난해성, 공정 후 발생되는 폐촉매 처리와 비용 등으로 공정의 경제성이 취약하여 촉매 열분해 공정이 상용화되기는 매우 어렵다. 열분해 후 경제용 중류탑에서

일정한 온도 이하의 중류분만을 수집하고, 수집되지 않는 오일은 다시 재 열분해 공정으로 반송하는 방법은 실용화되고 있지만 낮은 끓는점에서 수집된 오일은 휘발성이 커서 온도가 낮은 겨울철에도 고형화되지는 않지만 발열량이 낮고, 색도나 냄새문제는 해결되지 않는다.

폐플라스틱 열분해 재생유뿐만 아니라 폐유활유를 재활용하기 위하여 열분해공정을 비롯하여 불순물질을 제거하여 품질을 향상시키는 연구개발이 상당히 진행되어왔다. 폐유를 진공 챔버에 넣어 수분과 기름의 포화증기 온도 차이에 따라 수분을 제거하는 방법,⁸⁾ 폐유에 함유된 수분을 제거하는 방법, 타르^{9,10)} 및 입자상물질¹¹⁾을 흡착여과에 의하여 제거하는 다양한 연구 개발은 있어 왔지만 폐플라스틱 열분해 재생유는 폐유와 비교하여 불순물의 종류와 함량 등 물리화학적 성질이 매우 다르고 경제성이 낮아서 적용된 경우가 없다.

따라서 본 연구에서는 폐플라스틱 열분해 재생유를 일정기간 보존하여도 주성분의 변화가 일어나지 않고 안정화가 지속되도록 첨가제를 투입하는 연구와 수분을 비롯하여 기름의 주성분 이외의 화학물질과, 기름의 색도 및 역한 냄새를 저감시키기 위하여 실리카겔, 활성탄, 알루미나, 무수탄산나트륨 등을 사용하여 현장 적용이 간단하고, 비용 상승을 최소화는 범위에서 폐플라스틱 열분해 재생유의 품질향상 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

2.1. 폐플라스틱의 열분해 재생유의 화학특성

폐플라스틱의 열분해 재생유는 반응온도 400~430°C에서 폐 HDPE와 PP 및 음식물 폐포장필름을 산소결핍상태에서 열분해한 후 중류온도 310°C까지 중류분을 수집한 것으로서 오일이 생산된 후 3주 이상 저장했을 때 저장탱크 하단부의 오일이나, 바로 생산된 기름이라도 불투명도가 심하고 수분 함량이 높은(1% 이상) 저 품질 재생유를 모아서 실험에 사용하였다. 재생유의 가스크로마토그래피 분석은 디클로로메탄이나 이황화탄소에 10배 희석하여 Isotope 희석분석 방법¹²⁾에 따라 수행하였다. HDPE와 PP 열분해 재생유 크로마토그램 각각의 피크를 GC/MS에 의하여 규명을 한 후, 포화탄화수소(Paraffin), 불포화탄화수소(Olefin), 고리형 불포화탄화수소(Naphthene), 방향족탄화수소(Aromatics)로 분리한 후 정량 합산하여 Table 1에 정리하였다.

2.2. 폐플라스틱 열분해 재생유의 오존화 반응실험

오존화 반응은 기름의 구성성분인 이중결합 탄화수소에서 이중결합의 위치와 오존반응 후 오일의 질 변화도를 조사하기 위해 실시하였다. 오존화반응은 McMurry¹³⁾에 서술된 방법으로 재생유를 이황화탄소와 디클로로메탄 용매에 희석한 후 오존생성기에 의하여 생성된 오존을 드라이아이스로 유지되는 -70~-20°C에서 1시간에서 7시간 동안 반응시킨 후 디메틸설플아이드로 환원시킨 후 디클로로메탄으로 추출하여 위에서 적용한 Isotope 희석 분석방법으로 분석하였다.

2.3. 폐플라스틱 열분해 재생유의 안정화 반응 실험

안정화 반응실험에서 사용한 항산화제는 BHA(butylated hydroxyanisole; 2-tert-butyl-4-methoxyphenol), BHT(butylated hydroxytoluene; 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol), 2,4-di-tert-butylhydroquinone이며 미네랄오일에 용해하여 사용하였다. 폴라스틱 열분해 재생유는 상온에서 액체로 존재하는 30°C 이하에서 온도가 조절되는 water bath를 사용하여 실험을 수행하였으며, 헛빛 차단의 유무, 공기와의 표면 접촉 유무, 금속성 물질과의 접촉유무에 따라 1~1,000 mg/L(w/v) 농도 범위에서 선택한 네 가지 화학물질을 첨가하면서 시간에 따른 오일 조성의 변화와 항산화제의 잔류량을 GC/MS와 FTIR로 분석하여 최장 6개월간 오일성분의 안정도 지속여부를 조사하였다. FTIR 시료는 KBr 일정량 분말에 기름을 10 μL 침적한 후 갈아서 고압 프레셔로 타블렛을 만들어 분석하였다.

2.4. 폐플라스틱 열분해 재생유의 흡착실험

재생유의 짙은 색도와 냄새를 저감하기 위해 입상 활성탄, clay, 알루미나, 분자체(molecular sieve) 등으로 흡착실험을 사용하였다. 흡착방식은 고정상 카트리지트랩에 흡착제를 충전하여 기름을 투여한 후 감압여과하거나, 유동상 방식으로 흡착제를 일정량 기름에 투여하면서 교반하고 여과하는 방식으로 실험하였으며, 기름 1리터당 흡착제 투여량을 10~1,000 mg 범위에서 변경하면서 색도, 수분과 불순물 함유량을 조사하였다.

2.5. 폐플라스틱 열분해 재생유의 수분 및 불순물 제거 실험

수분 및 불순물을 저감시키기 위하여 무수탄산나트륨, 무수황산 마그네슘, 무수황산나트륨 등을 고정식 베드타입 흡

착여과 방법과, 기름에 투여하면서 교반한 후 여과재를 이용하여 여과하는 방식을 적용하였다. 사용된 무수탄산나트륨 등은 기름 1리터당 2.5~10 g을 투여한 후 수분과 불순물 함량을 조사하였다. 여과재는 10 μm 입자를 제거할 수 있는 부직포를 여과탑에 충전한 후 감압 여과하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. HDPE와 PP 열분해 재생유의 오존화 반응

폐HDPE만 열분해시켜 생성된 재생유를 오존 반응시켜서 생성된 물질은 포화탄화수소 파라핀은 그대로 존재하고, 불포화탄화수소는 대부분 알데히드로 전환된 것을 GC/MS로 규명하였다. 이중 결합 불포화탄화수소가 오존화반응으로 오존나이드를 거쳐서 알데히드기로 변환되면 그 이중 결합은 1-alkene 즉 1차 알켄 구조이며, 케톤기로 변환되면 secondary alkene 구조를 갖고 있는 불포화탄화수소이다.¹⁴⁾ HDPE열분해 재생유의 불포화탄화수소는 대부분 1-alkene 구조이었는데 고분자 포화탄화수소가 열분해되어 라디칼을 형성한 후 저분자의 파라핀과 α-올레핀(1차 알켄)이 형성되는 메카니즘^{15,16)}처럼 Fig. 1의 폴리에틸렌은 열에 의하여 활성화된 후 수소원자나 메틸라디칼을 형성하고, 이 라디칼은 다시 원래 직쇄형 긴 사슬 탄화수소에서 수소를 탈취하여 새로운 라디칼을 형성하게 하고, 이 라디칼은 β-scission 반응으로 1차 알켄과 또 다른 라디칼을 형성하는데, 이 새로운 라디칼은 반응 조건에 따라 알칸(저분자 파라핀)으로 반응이 끝나거나 계속 라디칼로서 작용하여 열적 크레이킹 반응이 지속되면서 사슬이 짧은 파라핀과 올레핀을 생성한다.

HDPE열분해 재생유와 오존화 반응후의 재생유의 가스프로마토그램(Fig. 2)을 비교하여 보면 포화탄화수소와 거의 동

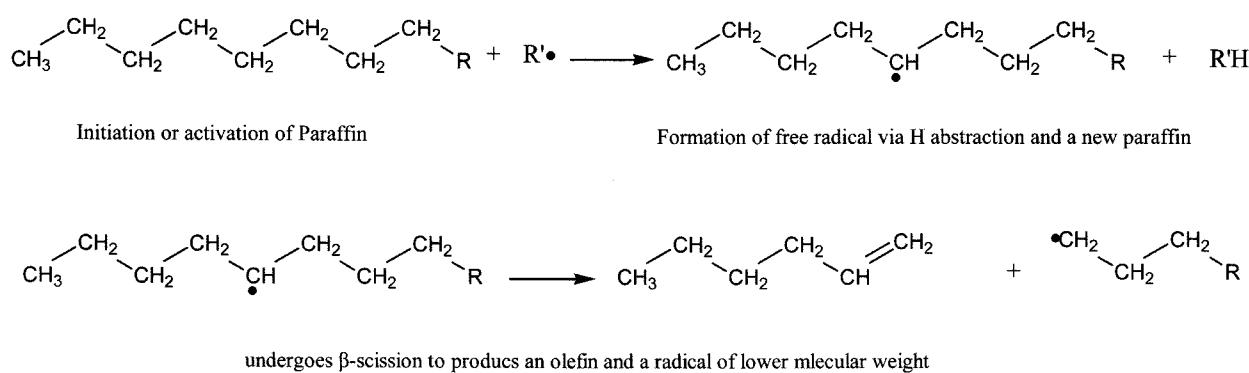


Fig. 1. Scheme of thermal cracking mechanism of n-paraffin.

Table 1. PONA composition of waste HDPE and PP pyrolysis oil

Ozonolysis		Paraffins	Olefins	Naphthenes	Aromatics	aldehydes	ketones	others
HDPE ¹⁾	before	48.58	42.33	8.56	0.23	0	0	0
	after	49.65	0.21	0.05	0.52	45.22	4.01	0.34
PP ²⁾	before	15.84	73.08	2.29	8.79	0	0	0
	after	15.80	2.35	0.02	8.81	20.14	47.58	5.30

Thermal degradation temperature of ¹⁾ 430°C and ²⁾ 400°C

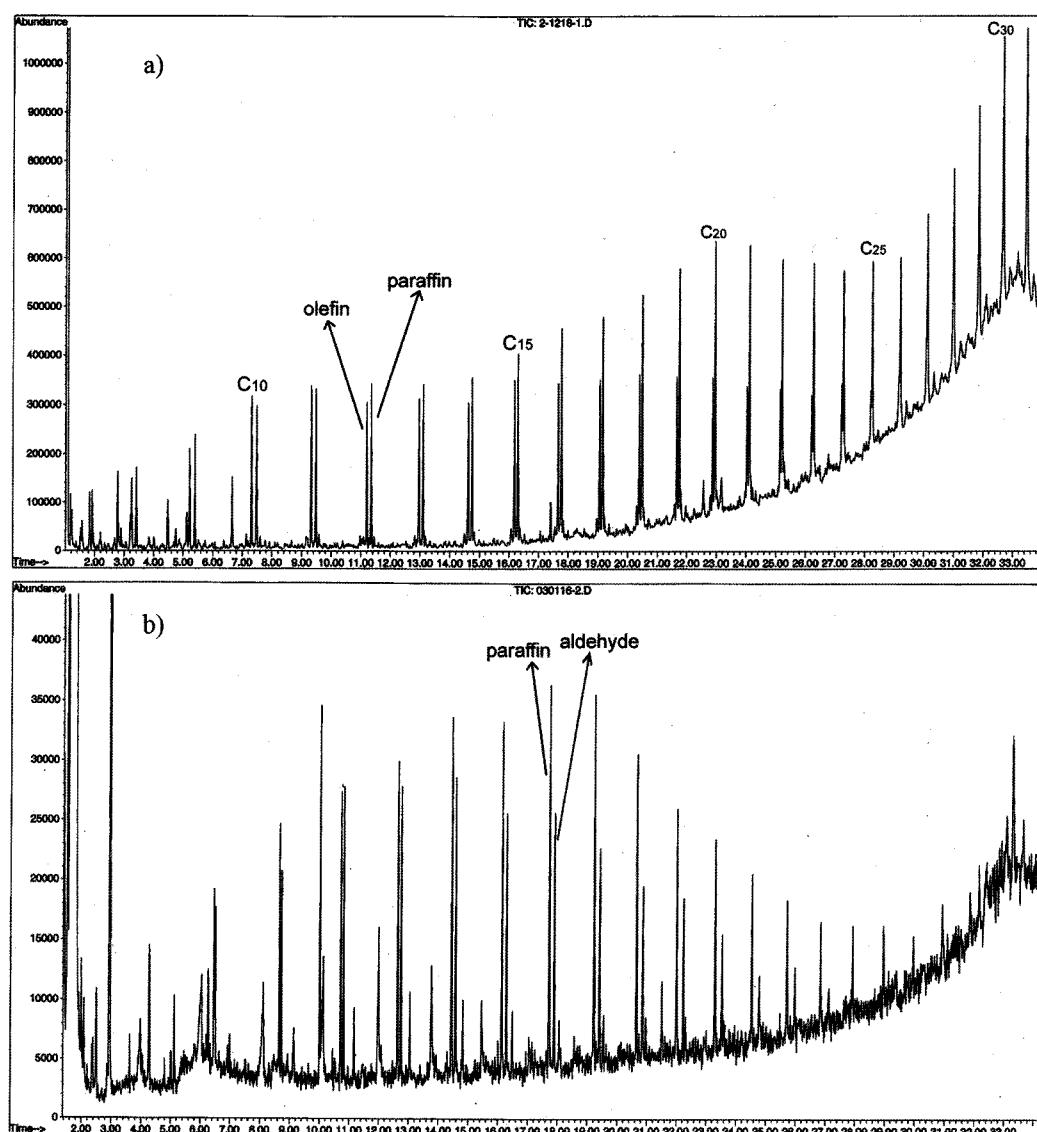


Fig. 2. GC/MS chromatograms of HDPE pyrolysis oil(a) and after reaction with ozone(b).

시에 크로마토그램상에 용출하였던 불포화탄화수소가 오존 반응 후 모두 사라지고 포화탄화수소보다 극성이 큰 알데히드기를 함유한 탄화수소로 변환하여 포화탄화수소 피크들 사이에서 탄소 수가 증가하는 탄화수소 시리즈 피크로 크로마토그래피에 나타났다. 오존화 반응 후 폐플라스틱 재생유의 역한 냄새가 상당히 감소되었고, 짙은 갈색의 오일 색도도 밝은 황색으로 전환되어 냄새와 진한 갈색을 유발하는 원인 물질이 오존 반응 후 사라진 불포화 탄화수소와 매우 관련이 있다고 본다. 오존 반응 후 재생 기름에서 파라핀의 조성비율은 거의 변하지 않았으나 오존 반응 후 올레핀은 다량의 알데히드와 소수의 케톤 화합물 등을 생성하면서 처음 조성과는 다르게 산출되었다. 오존 반응 전, 반응 후 탄화수소 조성은 Table 1에 나타난 것과 같다.

PP열분해 재생유도 HDPE 열분해 재생유과 같은 조건에서 오존반응 후 GC/MS 분석을 한 결과 HDPE 열분해기름과는 매우 다른 즉 좀 더 복잡한 양상을 보였다. HDPE 열분해

기름은 포화, 불포화 탄화수소의 생성 비율이 비슷한 반면에 PP열분해 기름은 불포화탄화수소가 60~70 wt% 함유되어 있으며, 그 중에서도 2,4-dimethylheptene이 가장 많은 양을 차지하고 있었다. 오존 반응시킨 생성물에서도 secondary alkene으로 인하여 알데히드 보다는 케토휴합물이 많이 생성되어 있음을 확인하여 PP열분해 재생유는 primary 1-알켄구조 불포화탄화수소보다는 secondary 구조의 불포화탄화수소가 상당량 차지하고 있음을 확인하였다. 불포화탄화수소들은 포화탄화수소보다 π전자가 많아 라디칼 반응을 일으키거나 불포화탄화수소의 재증합과 같은 후속 반응들을 야기할 능력¹⁷⁾을 상당히 보유하고 있으며 primary 구조보다 secondary 구조가 좀더 반응성이 크다. 그러므로 PP열분해 재생유는 불안정화되는 요인과 불안정화되는 속도도 클 것이라고 예측되었다. 실제로 HDPE와 PP 열분해 재생유를 제조한 후 90여 일간 시간에 따라 색도의 변화를 관찰했을 때 PP 열분해 재생유에서 색도가 좀 더 변화하는 것을 육안으로 확인하였다.

3.2. 재생유 저장 용기별 재생유의 안정도

비극성 탄화수소 화합물로 이루어진 기름을 비롯한 석유화학 제품은 자외선, 열, 공기 중 산소나 화학물질에 의하여 탄소-탄소 결합이 끊어지면서 화학적 구조의 변화가 일어나 분해된다. 기름에 함유된 수분과 불순물의 함유는 기름의 화학적 분해를 일으키는 원인이 될 수 있으며, 적당하지 않은 온도와 습도는 미생물의 분해나 가수분해를 촉진시키며, 산소, 자외선 및 햇빛은 광화학적 분해를 유발시킨다고 알려져 있다. 기름을 저장하는 금속성 용기 혹은 기름에 함유되어 있는 불순물인 중금속도 광화학 분해를 가속시킬 수 있다고 알려져 있다.¹⁸⁾ 400°C 이상의 높은 열에 의하여 크래킹되어 생성되는 폐플라스틱 열분해 재생유는 공정기간과 저장기간 중에는 산소나 자외선을 받아 광분해될 기회는 매우 적다. 폐플라스틱 고분자를 열분해 크래킹하여 재생유를 생산하는 공정에서는 Fig. 1에서와 같이 많은 활성 라디칼이 형성되는데, 석유화학 공업에서는 라디칼 반응을 끊는 차단제 및 여러 종류의 화합물을 투입하면서 고분자와 반응의 속도와 단계를 차단하는데 비하여, 재생유 생산 공정에서는 반응 온도와 경제공정 증류탑에서 중류온도를 조절하는 것 이외에는 적용되는 것이 없어서 활성 라디칼이 재생유에 존재할 가능성은 매우 높다. 이러한 활성 라디칼 및 이중결합 불포화탄화수소

의 후속반응을 제어하기 위하여 항산화제와 같은 화학물질을 열분해 재생 기름에 투여한 후 기름의 조성변화, 잔류 항산화제양 등을 조사한 결과는 다음과 같다.

폐PP 열분해 재생 기름에 항산화제를 첨가하지 않고 갈색 유리병과 철제 캔 용기에 저장한 후 6개월간 각 PONA의 농도변화를 GC/MS로 정량하여 Fig. 3(a), (c)에 그림으로 나타냈다. 갈색 유리병에 저장된 재생오일의 PONA 농도변화는 철제 캔에 저장한 재생유의 PONA의 변화보다 훨씬 안정인데 비하여, 철제 캔에 저장한 재생유는 매우 변화도가 심하였다. 방향족 탄화수소(A)를 제외하고 PON총량의 변화가 감소되다가 크게 증가하는 것을 측정하였는데 이것은 탄소수가 큰 분자들이 크래킹되어 탄소수가 작은 분자들이 많이 생성되면 각 탄화수소들의 몰비가 증가되어 나타난 현상과 같다. 항산화제를 첨가하고 PONA 농도 변화를 측정한 Fig. 3(b), (d)에서는 유리병 시료의 변화도는 Fig. 3(a)와 50일 전반에는 거의 비슷하게 나타났다. 50일 지나는 부근에서부터 전체적으로 감소되는 현상을 보여주는데 이것은 저장기간이 길어지면서 중량적으로 많은 비율을 차지하고 있는 휘발성이 큰 탄화수소 물질들이 휘발화되면서 줄어든 결과라 의미는 없다고 본다. 철제 캔에 저장된 항산화제가 첨가된 재생유의 변화도(Fig. 3(d))는 항산화제가 첨가되지 않은 경우

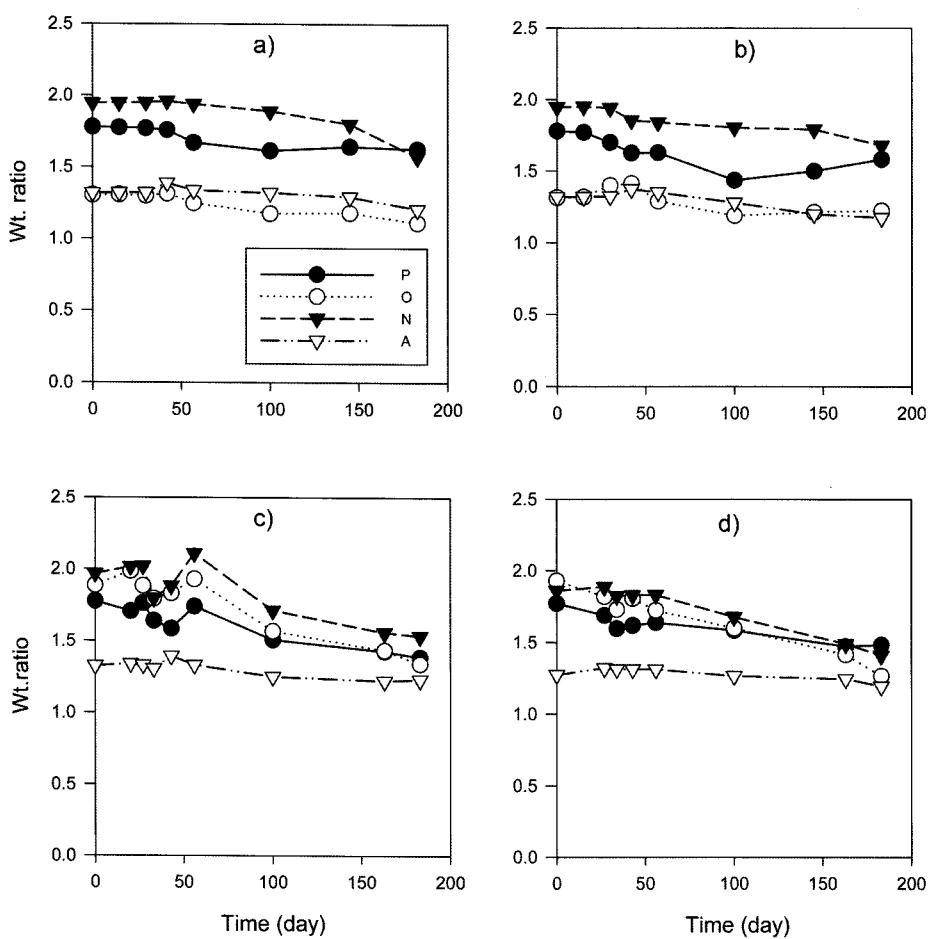
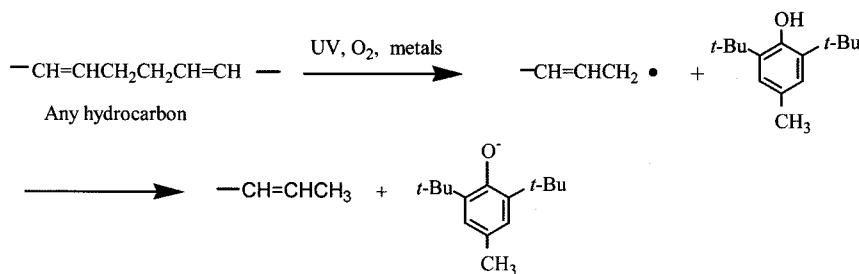


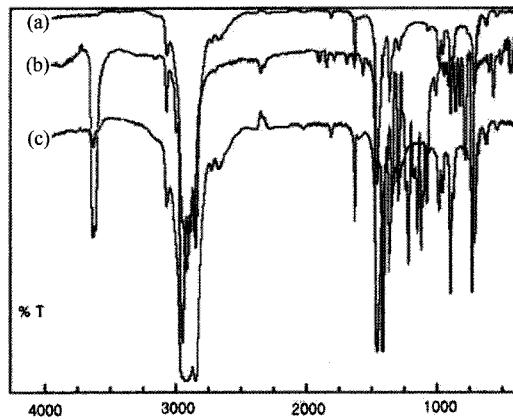
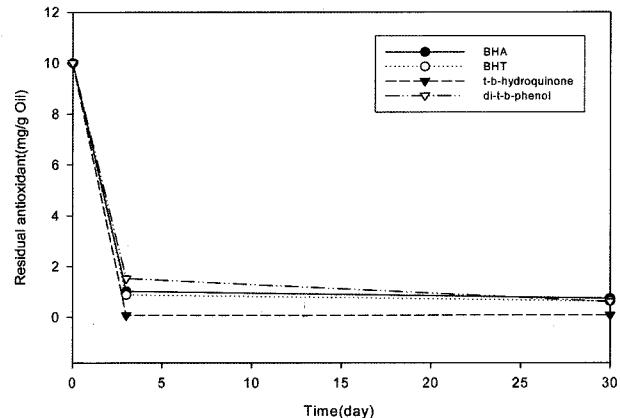
Fig. 3. Variation of total PONA in PP-pyrolysis oil with/without antioxidant, (a): glass bottle blank, (b): glass bottle with antioxidant, (c): metal can blank, (d): metal can with antioxidant. P: paraffin, O: olefin, N: naphthalene, A: aromatics.

**Fig. 4.** Mechanism of antioxidation between hydrocarbon and BHT.

(Fig. 3(c))보다는 완만한 변화도를 보여주었다. 이것은 Fig. 1의 파라핀 분해 메카니즘에서¹⁶⁾와 같이 금속성분이 재생유화학적 성상에 영향을 줌으로서 탄화수소의 라디칼 반응을 촉진하여 철제 캔 용기속의 탄화수소 조성이 변화가 일어나고 있음을 확인하는 결과였다.

3.3. 재생유에 첨가된 항산화제의 잔류

폐HDPE 열분해 재생 기름에 0.01~1 wt% 범위에서 네 가지의 항산화제를 각각 투입하여 간단한 시료 작업으로 빠른 시간에 정성적인 분석을 할 수 있는 FTIR스펙트럼으로 3,510 cm⁻¹의 hydroxy IR 흡수피크를 두 달에 걸쳐서 모니터링 하면서 항산화제의 거취와 재생 기름의 안정도를 조사하였다. 각각의 항산화제를 투여한 재생 기름에서 항산화제는 2~3일만에 90여 %가 소모되고 30일 후에 99.9%가 소멸되었음을 관찰하였다. 항산화제의 역할은 Fig. 4에서와 같이 선택한 모든 항산화제가 갖고 있는 OH구룹의 수소이온이 재생 기름의 라디칼을 빠른 속도로 반응 흡수하여 기름 내 라디칼 반응이 일부분 차단되고 그럼으로써 불포화탄화수소의 분해반응이 억제되리라고 예측한다. Fig. 5는 폐HDPE 열분해 재생유(A), 항산화제 BHT(B)와 0.1 wt%의 항산화제 BHT를 투여한 재생유(C)의 FTIR스펙트럼이며, 각 항산화제 별로 3,510 cm⁻¹의 근처의 hydroxy IR 흡수피크의 높이를 정량하여 항산화제의 잔류량을 측정하여 Fig. 6에 그래프로 정리하였는데 선택 실험한 항산화제가 비슷한 구조를 가진 화학물질이어서인지 항산화제 종류에는 큰 차이가 없었다. 항산화제를 투여한 재생유의 PONA 조성을 분석한 GC/MS 결과(Table 2)에서 특이한 점은 항산화제를 투여한 후로는 불포화탄화수소 올레핀의 총량은 거의 변화가 없는 반면 파라핀의 조성이 감소하고 나프텐 즉 고리탄화수소의 조성비율이 증가한 점이다. 항산화제가 2~3일 사이에 90%가 소모된 점으로 보아 항산화제는 불포화탄화수소에서 기인되는 라디칼 반응은 확실히 차단하여 30일 시점에서도 올레핀의 조성을 변화시키지 않았다고 본다. 그러나 직쇄형 포화탄화수소는 항산화제 기능과는 무관하게 기름속에서 고리를 만들고나 풀어지는 반응이 지속되면서 나프텐(고리 탄화수소)이 증가되었을 것이라 사료된다. 네 가지 다른 항산화제가 비슷하게 작용하였기 때문에 적당한 투입 농도는 0.1 wt% 투여량에서 30일 후에도 미량의 항산화제가 FTIR로 검출되어 기름의 조성이 유지되려면 최저 0.1 wt%의 항산화제 투여량이 필요하다고 판단되었다. 항산화제를 투여한 시험에서는 열분해 재

**Fig. 5.** FTIR spectra of PP pyrolysis oil(A), BHT(B), PP pyrolysis oil with BHT(C).**Fig. 6.** Residual antioxidants added to the HDPE pyrolysis oil.**Table 2.** PONA variation of HDPE pyrolysis oil after addition of antioxidants

Antioxidant	PONA				
	Paraffins	Olefins	Naphthenes	Aromatics	
30 days after	HDPE pyrolysis oil	48.6	38.52	12.09	0.79
	t-butylhydroquinone	40.97	37.37	20.15	1.51
	BHA	42.96	38.67	16.92	1.45
	BHT	40.02	40.13	18.63	1.21
50 days after	2,6-di-t-butylphenol	39.83	39.61	19.03	1.52
	t-butylhydroquinone	40.14	38.92	19.65	1.30
	BHA	42.99	39.03	16.60	1.38
	BHT	42.41	39.69	16.83	1.08
	2,6-di-t-butylphenol	41.30	43.96	13.69	1.05

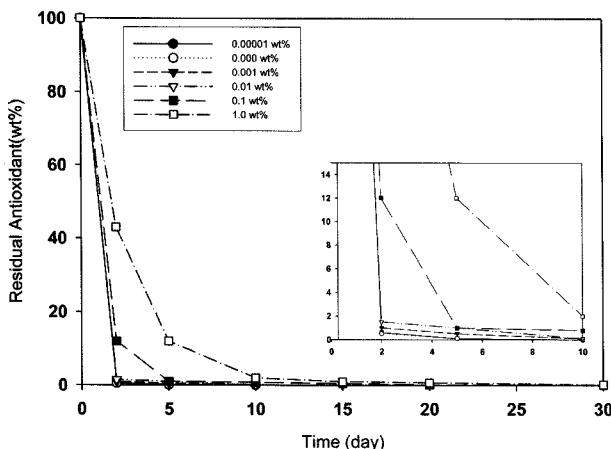


Fig. 7. Residual BHT added to the HDPE pyrolysis oil with different concentration.

생유의 색도가 확실히 저감되거나 뿐만 고형화물질 함량이 감소되거나 역한 냄새가 뚜렷하게 저감되지는 않았다. 다만 기름 PONA 조성의 변화가 일어나지 않는 시점과 불포화탄화수소에 항산화제의 기능을 확인할 수 있었다.

3.4. 열분해 재생유의 흡착실험 결과

폐플라스틱을 열분해하여 생산된 재생유는 검은색에 가까운 매우 진한 갈색을 띠고 있어서 기기분석기에 의한 재생기름의 상대적인 색도 분석이 불가능하였다. 재생유를 자외선-가시광선 영역에서 스캐닝한 UV흡수스펙트럼(Fig. 7)에서 와 같이 400 nm 이하에서 탄소-탄소결합의 흡수이외에는 어떠한 특성있는 흡수 피크도 갖고 있지 못하여 UV흡광도계에 의한 색도 분석 혹은 색도의 저감비교 분석이 불가능하였다. 흡착 실험 후 재생유의 수분 함량, 잔류탄소 불순물 함량은 KS MISO 3734¹⁹⁾와 KSM 2017²⁰⁾ 방법으로 시행하였으며, 화학적 조성분석은 GC/MS, 색도는 육안으로 비교 분석하였다.

착색되지 않은 폴리에틸렌의 단량체인 에틸렌은 두 탄소원자의 결합 중 π 전자들의 전이에서 관찰되는 파장은 162 nm로 에틸렌은 이 파장의 빛을 강하게 흡수하고 나머지 가시광선 영역은 모두 통과시켜 버림으로 무색으로 나타난다. 그러나 탄소수가 긴 사슬구조는 탄소-탄소의 단일결합과 올레핀 화합물의 이중결합이 늘어남에 따라 혹은 전자가 공액이(conjugated)된 구조라면 더욱이 에너지 차이는 줄어들어 파장이 길어지면서 흡수된 빛이 줄어들고 에너지가 줄어들면서 스펙트럼의 가시광선영역으로 이동하게 되어 색을 띠게 된다. 그러므로 혼합플라스틱을 열분해한 기름을 끓는 점 150°C 까지 포집한 오일보다 끓는 점 150°C 이상에서 400~500°C 까지 포집한 오일의 색이 짙게 나타나는데 탄소가 더 길게 사슬로 연결된 포화 및 불포화탄화수소로 이루어져 있어서 재생 기름의 색은 짙게 나타난다고 본다. 열분해유 색이 진한 또 다른 이유는 폴리에틸렌을 제조할 때 첨가되는 여러 가지 염료와 안료들이 열분해 기름에 잔류하면서 흡수되는 파장이 중첩되어 더욱더 짙은 색으로 보일 것이라고 예측된다. 폴리

스틱 제조 공정에서 사용되는 착색제는 폴리에틸렌에 녹지 않는 입자 상태의 안료와 녹는 염료가 모두 사용되는데 대부분 입자상 안료나 무, 유기성 염료는 고온 열분해공정에서 잔류물질로 떨어지겠지만 용융플라스틱에 잔류하여 기화하는 과정에서도 기름성분과 같이 공존될 가능성이 배제되지 못하기 때문이다. 염료는 용액에 염료가 녹아 있는 상태로 빛의 흡수만 일어나서 투명한 색으로 보이지만 여러 색깔의 염료가 섞이면 빛이 선택적으로 흡수되지 않고 모두 흡수되어 검은 색으로 나타나서 혼합플라스틱 열분해 재생유의 색도도 그런 이유로 진해지지 않나 사료된다. 폴리에틸렌 제조시 밝은 색이나 투명색을 원할 때 주로 유기성 염료인 아조계(-N=N-)염료와 비아조계 염료가 사용되는데 이러한 염료들은 분자량이 328~600사이가 주류를 이루어 대부분 폴리에틸렌 열분해과정에서 분자간 결합이 깨어져서 분자량 200~300의 화합물로 분해되거나 혹은 더 작은 분자로 분해되어 열분해 재생유에 존재할 가능성이 있다. 기름의 성분은 비극성인데 반하여 이러한 물질들은 극성 결합을 갖고 있어서 비극성인 투명한 기름상태를 뿐만 불투명한 상태로 조장할 가능성이 크다. 이러한 질소계 염료는 폐플라스틱 열분해 공정에서 대부분은 분해되지만 끓는점이 파라핀, 올레핀 등 기름성분들과 비슷한 일부분 물질은 기름이 증류 유출될 때 공존하면서 투명도를 저하시키고, 원래 좋지 않은 냄새를 갖고 있는 질소계 유기화합물이 기름과 공존하면서 냄새를 더욱 악화시킬 것이라고 사료된다. 폴리에틸렌 생산공정에 첨가되는 분자량이 큰 폐플라스틱 항산화제는 400°C 이상의 열분해 온도에서 대부분 분자량이 작은 탄화수소 화합물로 분해되어 기름에 함유되어 있지만 그 양이 매우 작아서인지 분석상 검출이 되지 않았다. 그러나 질소가 함유된 아민계 첨가제들은 분해되어도 극성인 성질이 계속 남아있고, 또 휘발성이 약해서 잔류물에 남아 있거나 기름과 수분이 공존하는 점에서 존재하여 재생오일의 투명도를 저하시킨다. 또 이러한 물질들은 비점이 높은 탄화수소들이 크로마토그래피에서 분리되는 시간대에서 같이 용출되어 가스크로마토그램상에 피크 모양이 확실하지 않는 질소가 함유된 피크로 검출되기도 하였다.

열분해 재생유의 불순물의 저감을 위한 실험으로 카트리지형 고정상 흡착컬럼과 흡착제를 기름에 직접 투입하는 두 방법으로 실험하였는데 사용한 흡착제의 종류 및 용량 등의 실험 조건에 따른 각각 흡착제에 의한 색도저감 효과는 Table 3에 육안으로 관측한 결과를 정성적으로 비교하여 정리하였다. Table 4에서와 같이 고비점 재생오일의 탄소수가 큰 탄화수소 무게비율이 감소된 것 이외에는 PONA 조성 변화는 그렇게 크지 않았으나 흡착 후 재생 기름의 색도는 확연히 맑아지고, 짙은 갈색-검은 색상 물질이 상당히 제거된 것을 볼 수 있었다. 또한 불순물질, 색도, 냄새를 상당히 제거할 수 있었으며, 가스크로마토그램 상으로도 오일의 조성이 깨끗해지고, 휘발성도 매우 향상된 것을 알 수 있었다. 흡착제 별로 살펴보면 실리카겔을 사용하였을 때 색의 맑아짐과 틱도 개선에서 가장 좋은 효과를 나타내었으며 그보다 가

격이 낮은 활성탄을 사용하여도 효과는 좋게 나타났다. 알루미나의 경우에는 실리카겔과 활성탄보다는 효과가 낮았으며 흡착제의 양이나, 화학적 표면 특성(산성, 중성, 염기성)이 다른 알루미나를 변화시켜도 흡착에 의한 색도 제거 효율은 차이가 나지 않았다. 실리카겔은 수분 흡수율이 매우 높아서 재생유에 함유된 수분과 공존하는 극성 물질의 제거가 잘 되어 흡착여과 후 가장 좋은 효과를 나타낸 것이라고 보며, 활성탄의 경우에도 기름에 공존하는 불순물과 크래킹이 덜 된 탄소수가 큰 탄화수소의 제거 효과가 좋아 기름의 상태가 향상된 것이라 본다.

흡착제 양을 변경하면서 얻은 결과를 보면 활성탄 100 mg, 50 mg, 20 mg, 10 mg 수준에서 재생오일 2 g을 적용하였을 때 10 mg에서부터 색도, 냄새가 상당히 개선되었으며, 오일의 조성(PONA)은 거의 변화하지 않았으며, 탄소수가 큰 탄화수소의 중량비는 전체적으로 감소함을 나타내었다. PONA 조성의 변화가 크지 않다는 것은 실리카겔이나 활성탄을 흡착제로 사용하였을 때 기름의 조성 성분들이 선택적으로 흡착 제거되지 않아 기름의 성분 조성은 그대로 유지되면서 재생유의 품질을 떨어뜨리는 불순물만 제거할 수 있어서 기름을 정제하는데 매우 유효한 물질임을 정성적으로 확인하였다.

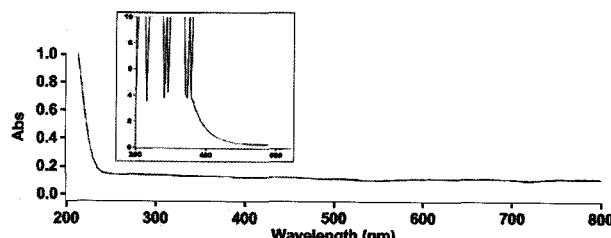


Fig. 8. UV spectrum of HDPE pyrolysis oil.

3.5. 무수탄산나트륨을 열분해 재생유에 적용한 결과

폐플라스틱 열분해 재생유에 활성탄과 클레이(clay), 무수황산마그네슘, 무수탄산나트륨을 적용하여 불순물 및 수분량을 측정하여 비교한 결과는 다음 Table 5에서와 같다. 포장용 폐필름은 주로 PP로 제조하는데 열분해 재생유 중 수분 및 침전물이 1% 이상 함유한 품질이 매우 떨어지는 기름을 모아서 활성탄과 클레이(clay)를 투입하여 흡착·감압여과한 후 오일은 육안으로 색도는 매우 밝아짐을 관측할 수 있었다. 그러나 KS 방법으로 잔류탄소분과 물과 침전물의 함량을 측정한 결과 잔류탄소분 함량은 낮아졌으나 수분 함량은 저감되지 않았다. 그러나 무수황산마그네슘과 무수탄산나트륨을 투입하여 교반한 후 여과한 기름은 물과 침전물이 거의 100% 가까운 제거 효율을 보였다.

투명하지 못하고 침전물을 다량 함유한 저 품질 열분해 재생유는 가스크로마토그래프 중반부터 후단에서 피크들이 분리되지 않아 GC분석이 불가능하였는데 무수황산마그네슘과 무수탄산나트륨 총을 통과 여과한 후의 오일은 투명도가 매우 높아져 맑은 진한 갈색으로 모든 피크들이 분리가 잘 이루어진 가스크로마토그램을 얻을 수 있었으며 오일시료의 탄소수별 중량비를 환산한 결과를 Table 5에 정리하였다. 무수탄산나트륨은 흡습성이 매우 높아서 물 당 1몰의 수분량을 흡습할 수 있으며,²¹⁾ 수분 흡습 후 수분과 무수탄산나트륨 분말입자가 영기면서 수화된 탄산나트륨의 딱딱한 고체 덩어리로 가라 앉아 여과 때 압력손실이 크게 일어나지 않아 여과가 수월하게 이루어졌다. 무수황산마그네슘도 이와 비슷한 결과를 산출하였으나 가격면에서 무수탄산나트륨은 훨씬싼 가격으로 구입이 가능하여 실제 폐플라스틱 열분해 재생유 생산 공정에 무수탄산나트륨을 적용하였다.

Table 3. Qualitative examination result of HDPE pyrolysis oil with the naked eyes after adsorption experiment

wt%(adsorber/oil) ¹⁾	adsorber Silica	Activated carbon(AC)	Alumina				Alumina/AC(1:1) mixture	Clay, celite
			100 mesh	acidic	neutral	basic		
original pyrolysis oil¹⁾								
0.5	B2	B3	C3	C3	C3	C3	C2	C3
1.0	B2	B3						
1.5		B2	C2	C2	C2	C2	B2	C3
2.5	A1	B2						
5	A1	B1	C2	C2	C2	B2	B2	C2

¹⁾ A; very light brown, B; light brown, C; brown, D; dark brown for color comparison.

1; most clear, 2; clear, 3; a little cloudy, 4; cloudy for turbidity comparison

Table 4. Physical test result of waste packing film pyrolysis oil after adsorption process

Test items	Adsorbing materials recycled oil with low quality	after adsorption			
		AC granular	Clay powder	anhydrous MgSO ₄	anhydrous Na ₂ CO ₃
Residual carbons in 10% residual oil(wt%)	3.45	0.30	0.42	0.36	0.33
water & precipitation(vol%)	1.20	1.01	1.02	0.01	0.01

¹⁾ 흡착제는 모두 현장 적용을 고려하여 오일 한 드럼 200리터당 1 kg을 투여 · 교반 · 여과하였다.

Table 5. PONA and carbon product variation of waste package film pyrolysis oil after adsorption with anhydrous sodium carbonate

Oil condition	Color	Hydrocarbon group(wt%)					Carbon Product(wt%)		
		Paraffin	Olefin	Naphthene	Aromatics	others	C ₅ -C ₁₂	C ₁₃ -C ₂₄	C ₂₅
< 180°C collection ¹⁾	weak brown	7.9	59.4	12.1	20.6	0	95.70	4.30	0
310°C & bottom oil ²⁾	cloudy brown	28.55	52.18	4.15	5.12	10.0	60.1	28.0	1.9
after adsorption of ³⁾	clear brown	34.22	55.78	4.85	5.12	0	61.54	38.42	0.04

¹⁾ recycled oil was collected below 180°C after thermal degradation, ²⁾ mixed oil of recycled oil collected at 310°C and bottom oil in oil container,

³⁾ after adsorption of mixed oil of 2.

포장용 폐 필름의 열분해 재생유는 정제 공정 종류 온도에 따라 탄화수소 조성이 크게 다르게 나타났는데 200°C 종류 온도에서 탄소 수 12까지의 탄화수소가 대부분인 반면 310°C 이상 까지 받은 오일은 탄소 수 30이상의 탄화수소가 30여%에 달하였다. 재생유에서 저분자량의 탄화수소가 대부분이면 기름은 휘발성, 인화성 등 물리적 특성이 휘발유에 가깝지만 발열량이 낮아지는 단점이 있어서 고분자량의 탄화수소도 일정한 비율로 혼합되어야 난방유로서 적절하다. 저 품질 열분해오일에서 수분 및 불순물을 제거한 재생유에서는 탄소 수 13에서 24 범위의 중간 분자량의 탄화수소 함유량이 상대적으로 10여% 증가함을 확인할 수 있어서 오일의 조성 비율이 적절히 분배되어 있음을 확인하였다. 공업용 무수탄산나트륨의 경우 kg당 600원으로 가장 가격이 저렴하며, 무수탄산나트륨 1 kg으로 200리터 재생유에 함유된 최고 0.1%의 수분을 제거할 수 있었다.

4. 결 론

폐플라스틱 열분해 재생유의 질 향상을 위해 불안정화 원인 분석, 안정화 유지, 수분 및 불순물 제거실험으로 얻은 결과는 다음과 같다.

1) 폐HDPE와 폐PP 열분해 재생유를 오존화 반응시킨 기름을 GC/MS분석한 결과 폐HDPE열분해 기름에 함유된 불포화탄화수소는 대부분 알데히드 화합물로 변화되어 1-알켄 구조의 이중결합을 가진 올레핀화합물이며, 폐PP열분해 기름은 케톤 화합물이 알데히드화합물보다 많이 생성되어 폐PP 열분해 기름의 불포화탄화수소는 secondary 구조에 이중결합이 있는 올레핀을 더 많이 함유하는 것을 알았다. 오존화반응으로 불포화탄화수소 화합물을 제거한 기름은 역한 냄새가 상당히 저감되었고 색상도 개선되어 불포화탄화수소가 냄새, 짙은 색상과 관련이 있음을 확인하였다.

2) 폐플라스틱 열분해기름은 유리 용기보다 철제 캔에서 좀 더 PONA 탄화수소 조성변화가 관측되어 저장 용기 재질을 고려하여 사용하여야 한다고 판단되었다.

3) 폐플라스틱 열분해 재생유에 투여한 항산화제는 2~3일 만에 90여 %가 소모되어 항산화제 기능은 빠른 속도로 진행되었으며, 불포화탄화수소의 조성은 50여일 까지도 유지되어 불포화탄화수소로 인하여 야기될 수 있는 화학반응은 항산화제로 제어가 가능하다고 판단되었다. 그러나 포화탄화수소

들은 항산화제 기능으로 제어되지 않았다.

4) 혼합폐플라스틱 열분해기름은 폐플라스틱의 원료, 침가물질, 염료 등에 의하여 품질, 색상이 좌우되는데 불순물질 흡착제거실험에서 수분 흡착효율이 가장 좋은 실리카겔이 가장 좋은 개선 효과를 나타냈으며, 그 다음으로 활성탄, 알루미나 순이었다.

5) 실제 폐플라스틱 열분해 재생유 생산 공정에서는 원가 상승을 거의 하지 않는 값이 저렴한 무수탄산나트륨을 흡착제로 적용하여 100%에 가까운 수분 및 침전물 제거 효율을 얻었으며, 크로마토그래피 분석으로 탄소 수 13~24 범위의 중간 분자량의 탄화수소 함량이 10여 % 증가하여 발열량을 고려한 오일품질도 상당히 개선됨을 확인하였다.

사 사

이 논문은 과학기술부 21C프런티어 산업폐기물재활용연구 지원 사업비(Project No. 2A-A-1-1)와 한국자원공사 2006년도 기술지도 사업비에서 일부분 지원을 받아 수행된 연구이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Aguado, J., Serrano, D. P., "Thermal Process," Feedstock Recycling of Plastic Waste, RSC, Cambridge, UK pp. 73(1999).
2. Sakata, Y., Uddin, M. A., Muto, A., "Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid and non-acid catalysts," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **51**, 135~155(1999).
3. Lide, David R., Heptadecane in Physical constants of organic compounds, Handbook of Chemistry and Physics, 87th ed., CRC Press, Inc, Florida(2007).
4. Swasey, C. C., "Antioxidant in Plastics Additives and Modifiers Handbook," edited by Edenbaum, J., Van Noststrand Reinhold, New York, pp. 193~202(1992).
5. Lee, K. H., Noh, N. S., Shin, D. H., Seo, Y. H., "Comparison of Plastic types for Catalytic degradation of Waste Plastics into Liquid products with spent FCC catalyst," *Polym. Degrad. Stab.*, **78**, 539~544(2002).
6. 신대현, 최상근, 서영화, "고분자폐기물로부터 고급연료

- 유 생산공정 실용화-AA11산업폐기물재활용기술개발사업연구보고서,” 과학기술부/환경부, pp. 33(2003).
7. Kaminsky, W., Zorriqueta, I. N., “Catalytic and thermal pyrolysis of polyolefins,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **79**, 368~374(2007).
 8. 정상현, 박성제, 흥원석, 김용진, 구경희, “폐유활유속에 포함된 수분의 제거 장치 및 그 방법,” 대한민국특허 10-0407161(2003).
 9. 김영석, 김용상, 정성욱, 윤왕래, 김성현, “폐유활유 열분해유의 타르생성 및 흡착 특성 연구,” *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 12~15(2001).
 10. 김영석, 김용상, 정성욱, 김관문, 윤왕래, 김성현, “활성탄을 이용한 폐유활유 열분해유증의 타르흡착 특성,” *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, pp. 373~376(2001).
 11. 정상현, 박성제, 흥원석, 김용진, 신완호, 구경희, “폐유활유속에 포함된 입자상 오염물 제거 장치 및 그 방법,” 대한민국특허 10-0417769(2004).
 12. Seo, Y. H. and Shin, D. H., “Determination of Paraffin and Aromatic hydrocarbon type Chemicals in Liquid Distillates Produced from the Pyrolysis Process of Waste Plastics by Isotope-dilution mass spectrometry,” *Fuel*, **81**, 2103~2112(2002).
 13. McMurry, J., *Organic Chemistry*, 5th ed., Brooks/Cole, CA, pp. 253~255(1999).
 14. Bruice, P.Y., *Organic Chemistry*, Prentice Hall, Inc., New Jersey, pp. 499~503(2005).
 15. Seo, Y. H., Lee, K. H., Shin, D. H., “Investigation of Catalytic thermal Reaction of High-Density Polyethylene by Hydrocarbon Group type Analysis,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **70**, 383~398(2003).
 16. Venturo, P. B., Habib, E. T., *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysis*, Marcel Dekker Inc, New York, pp. 98~100(1979).
 17. Liu, Y., Hodek, W., and van Heek, K.H., “Characterization of tar, char and gas from pyrolysis of coal asphaltenes,” *Fuel*, **77**, 1099~1105(1998).
 18. Osawa, Z., “Photoinduced degradation of Polymers in Handbook of Polymers Degradation,” Hamid, S.H, Amin M.B. and Maadhaj, A.G.(Eds), Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 169~218(1992).
 19. 물과 침전물 시험 분석 KS MISO 3734.
 20. 10% 진유증 잔류탄소분 시험분석 KS M 2017.
 21. Sodium Carbonate, the Merck Index 13th ed., Merck & CO., Inc., New Jersey, pp. 1537(2001).