

촉매첨가에 의한 병원폐플라스틱의 열분해 처리에 관한 연구

윤오섭 · 김수생*

대전보건전문대학 환경관리과
* 동아대학교 환경공학과

A Study on Hospital Wasted Plastic by the Pyrolysis over Catalyst

Oh Sub Yun · Soo Saeng Kim*

*Dept. of Environmental Science & Technology,
Tae Jeon Health Junior College*

** Dept. of Environmental Engineering, Dong-A University*

Abstract

We identified pyrolysis condition, effect of catalyzer and pyrolysis mechanism through contact decomposed method by adding Bentonite in waste plastic of hospital solid waste.

The result from this study were summarized as the followings:

1. The optimum fuel oil were obtained when hospital wasted plastic (P.P) and Bentonite were mixed in the ratio of 30:1.
2. Maximum absorption wave of hospital wasted plastic (P.P) appeared at 2900 cm^{-1} , 1480 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} and 1180 cm^{-1} by FT-IR and the plastics were identified and confirmed.
3. Reaction temperature of hospital wasted plastic started at 360°C , proceed rapidly at 437.5°C and finished at 481°C . The residue was 0.729%. When bentonite was added started at 318°C , proceed rapidly at 399.5°C and finished at 449.3°C , the residue being 4.23%.
4. Pyrolysis products of hospital wasted plastic were about 90 kinds.

The Main components were 2-Heptene-3-ethyl-4-trimethyl (27.4%), 1-Heptene-2-isobutyl-6-methyl (8.6%) and 1-Heptene decene (7.7%). There was little component difference at different temperature. This is the result from stability of decomposition product.

5. Pyrolysis efficiency increased by the addition Bentonite.
6. Some of the Environmental and Sanitary problems could be solved by the pyrolysis of hospital wasted plastic and the decomposed products were to be used as fuel oil.

I. 서론

석유화학의 급속한 발전에 의하여 개발된 플라스틱은 내식성, 내부패성, 내변질성 및 이가공성등의 특성으로 1986년 국내 수요량은 1,388,500 톤으로 1983년에 비하여 59.1%가 증가되었다¹⁾.

1인당 플라스틱류 소비는 1974년 6.50kg/c·y에서 1986년에는 33.40kg/c·y로 GNP 상승과 함께 증가되고 있다¹⁾.

병원 폐기물은 의료계, 생활계로 구분되고 병동, 처치실, 수술부, 임상 검사실 등에서고 체상, 액체상, 기체상 등으로 배출되고 있다²⁾ 병원 폐기물 중 플라스틱류도 대량사용 및 소비되고 있다. 이중 1회용 syringe는 1982년에서 1986년까지 년평균 77.4% 증가되고 있다³⁾.

우리나라에서는 합성수지를 용융가공, 조각처리 하도록 규정하고 있다. 또한 국내 병원 폐기물은 조각처리 하도록 되어 있으나 병원급 및 의원급에서는 대부분 일반 폐기물과 혼합처리하므로써 환경위생학적 문제가 되고 있다.

열분해 방법으로 p.p를 원료로하는 병원 및 일반 폐플라스틱의 감염 위험성과 조각등의 처리문제를 해결하고 동시에 그 분해 생성물을 자원화할 수 있다.

국내의 열분해 동향은 임·농산물 중 폐자재를 이용하여 온도의 특성과 가스 및 목탄의 수율관계를 연구하였고⁴⁾ 또한 최근에는 유기계 폐기물의 열분해 특성에 대한 연구가 진행되고 있다^{5,6)}.

국외의 열분해 동향은 1949년 W. G. Oakes와 R. B. Richards등⁷⁾은 P·E를 열분해하여 190~400℃에서 열분해 현상과 그 생성물질인 이중 결합 형성에 대하여 연구한 이래 병원 폐플라스틱 중 성분이 확인된 p.p

의 열분해는 1962년 Fumiyuki Hamada⁸⁾가 중합도화를 고찰한 이래 1979년 H. kennth Staffin등⁹⁾은 200℃로 유지된 용융탱크와 결합된 400℃로 유지된 유동층상(Fluidized bed)을 이용하여 P·P를 열분해 방법으로 90%의 연료유와 10%의 연료 가스를 수득한 결과 및 경제성을 연구하였고 1980년대에는 P·P를 열분해 처리하여 온도의 영향과 반응 기구에 대한 것과 촉매를 사용하여 monomer를 생성하는데 연구하였다^{10,11)}. 그러나 지금까지 병원 폐기물 처리에 대하여는 연구나 보고가 없는 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 병원 폐기물 중 폐플라스틱 처리를 열분해 방법 중 접촉 분해법의 일종인 촉매로서 벤토나이트를 사용하였다. 벤토나이트는 점토광물의 한 종류로서 용이하게 구할 수 있다¹²⁾ (매장량 $12,032 \times 10^3$ 톤) 본 실험에서 사용한 성분은 지금까지 접촉분해법으로 이용한 무기금속 및 비금속 원소를 함유하는 것으로 열분해를 저온에서 액상 생성물을 효과적으로 얻을 수 있었다.

본 실험에 사용한 병원 폐기물은 플라스틱 의용기구 중 사용 및 폐기량이 가장 많은 1회용 syringe를 선택하여 열분해 방법의 중요한 인자인 열분해 온도, 생성물의 수율 촉매의 영향, 생성물의 물리화학적인 성상 및 반응 기구등을 고찰하였고 기타 폐플라스틱 처리에도 적용할 수 있는 실험을 행하여 폐플라스틱 처리문제 해결과 연료유로서의 이용성에 대한 전반적인 실험을 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험장치

플라스틱의 열분해 장치는 플라스크형(FI-ask), 전기로형(Electric furnace), 용융분

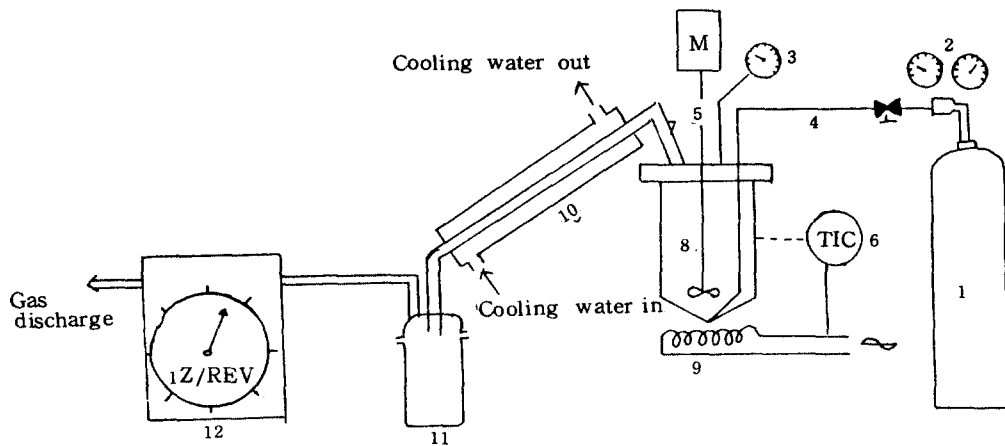


Fig. 1. Experimental apparatus for pyrolysis of waste syringe

- | | | |
|-----------------------------|------------------|------------------------------|
| 1. N ₂ bombe | 2. Gas regulator | 3. Pressure gauge of reactor |
| 4. N ₂ gas inlet | 5. Agitator | 6. Temperature controller |
| 7. Gas outlet | 8. Reactor | 9. Heater |
| 10. Condenser | 11. Oil sampler | 12. Gas meter |

해형 (Melt-pyro), 스크류분해형 (Screw) 및 유동층상 (Fluidized-bed) 등이 있다^{13,14}.

본 실험장치는 상기 반응기를 참고하여 주로 액상 생성물을 얻기 위한 실험장치로 Fig. 1과 같이 제작하였다. 분해가스는 응축기를 통과시켜 샘플러에서 얻게 하였다.

반응기는 직경 10.5cm로 1.5l 용량의 스테인레스 (Stainless steel 304.L)로 원통형이다. 반응기 내부 공기를 치환하기 위하여 질소가스로 30분간 질소로 통과시켰다. 교반장치는 촉매와 시료와의 접촉증가와 용융상태로 분해증가 및 일정온도의 열전달 목적으로 익상형 (Blade type)으로 제작하였다. 가열기는 칸탈선 (Kantal wire)을 4kw용량의 길이로 열손실을 막기 위하여 1차로 내화 벽돌, 2차로 유리섬유, 3차로 석면으로 보온하였다. 온도 조절은 C.A 감지기로 0-1200℃까지 조절이 되며 900℃까지 상승 시간은 약 30분이 소요되었다.

냉각기는 2중관으로 내부는 스테인레스 스틸로 외부의 냉각수 주입 부위에는 카본스

틸 (Carbon steel)로 제작하였다.

액상 생성물 채취는 용량 150ml의 원통형이다. 교반기는 D.C 모터에 1/50 감속기가 달려있는 것을 사용하였다. 전압은 교류 100V.를 직류 0-100V.로 가변정류 되는 조절기를 제작 설치하였다. 일부 생성가스는 가스메타 (Dry gas meter: Jap. ND. P-2A-T)를 통과하여 외부로 배출시켰다.

2. 시료조제 및 분석방법

1) 시료의 조제 및 촉매

본 실험에 사용한 시료는 병원에서 사용하는 1회용 Syringe를 침 (Needle)과 고무 (Rubber)를 제거한 후 2~5mm로 절단하였다. 원료는 Table 1과 같이 펠렛 (Pellet: H. N. Pet. Chem. Co.)을 사용하였다. 원료인 P.P의 성상은 Table 2와 같다¹⁵.

실험에 사용한 촉매의 성분은 납속성 (Ca, Mg, Ba), 양쪽성 (Al, Zn), 비납속원소 (Si), 및 전이원소 (Cu, Mn)를 함유하는 벤토나이트이다.

2) 분석 방법

(1) 시료의 성분 분석

시료의 성분시험은 1회용 syringe의 원료인 펠렛을 사용하여 비교 확인을 위하여 변형적외선 흡수 장치(Analect FX-6260, U. S. A.)로 Sadtler Standard Spectra Card (Sadtler Research Lab. 3316.)로 확인하였다¹⁶⁾.

(2) T. G. A. 분석

시료의 열분해 온도 상태를 열중량 분석기(Dupont Instrument-model 1090 U. S. A.)로 시험하였다¹⁷⁾.

(3) 분해 생성물의 성분 분석

시료를 Fig. 1과 같은 열분해 장치로 열분해시켜 샘플러에 얻어진 액상물질을 flame ionization detector가 장비된 Varian 4600 Gas Chromatograph로 분석하였다.

Column은 OV-101 fused silica glass (0.3mm×20m)를 사용하여 100℃에서 1분간 유지한 후 250℃까지 5℃/min로 programming 하였다. 운반기체는 1ml/min의 유속으로 질소를 사용하였다.

열분해 생성물질의 확인은 GC/MS로 하였다¹⁸⁾. GC/MS의 조건은 Table 3과 같다.

(4) 분석 생성물의 기타 분석

열분해 생성물의 연료유로서 유용성을 파악하기 위하여 Table 4과 같은 분석기기를 사용하여 분석하였다.

3. 실험방법

1) 반응·조건 실험

약 2mm로 절단한 syringe와 펠렛(φ 4 mm) 각각 50g을 반응기에 넣고 질소가스로 반응기 내부를 치환하고 온도별로 유출량에 대한 실험을 200~500℃로 승온시키면서 액상 추출물의 회수량에 따라서 고찰하였다. 이상의 공정을 요약하면 Fig. 2와 같다.

Table 1. Kinds of sample

Character	Grade	Remark
Waste syringe (Shradder)		2-5 mm
Pellet	JT-170	High flow, good transparency. * Transparent container disposable syringe

Table 2. Properties of polypropylene

Property	Unit	Value
Structure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-CH)-}_n \end{array}$	
S. G		0.90-0.91
Temp of pyrolysis	℃	220-410
Calorific value	Cal/g	11,000
Ash content	Wt %	0.046

Table 3. Analytical conditions of GC-MS

Column	BP-5 fused silica capillary column 0.33mm × 25m
Temperature	Injection port 260℃ Detector 270℃ 70℃/5min $\frac{5^\circ\text{C}}{\text{min}}$ 250℃
Carrier gas	He
Ion source pressure	2.3×10^{-6} torr
Electron energy	70 eV
mass range	30-500 amu
transfer line temp.	280℃
Ionizer Temp.	250℃

Table 4. Analytical instruments of pyrolysis liquid products

Item	Instrument
Calorific value	Calorimeter; Parr 1241 (0.02℃) U. S. A
Flash point	Gallen Autoflash Pensky-Martens
Specific gravity (Cst)	Kinematic viscosity bata (KV-4S)
S	Horiba sulfur analyzer (SLFA-800)

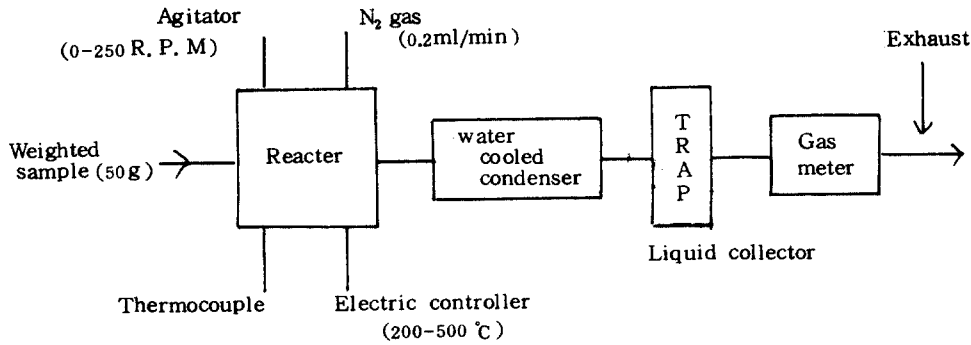


Fig. 2. Flow-Sheet of waste syringe pyrolysis

시료와 촉매의 비율은 (S:B) 10:1~50:1로 실험하여 액상수율로 최적조건을 알아 보았다. 반응온도 조건은 T. G. A 분석으로 시료 10-21mg을 10°C/min로 하여 열분해 최적온도를 알아보았다.

2) 반응 생성물의 성상실험

열분해 생성물인 액상 물질을 전체 혼합물 (TL)과 TL의 ~200°C 증류액을 각각 gas chromatograph (Varian-4600)와 GC-MS (Finnigam-4021 with nova-F V. S. A)로 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 1회용 syringe의 열분해반응 조건



1) 폴리프로피렌 (-CH₂-CH-)n의 확인

1회용 syringe의 성분 확인을 위하여 원료물질인 펠렛을 적외선 흡수법 (FT-IR)으로 실험하여 Sadtler Standard Spectra Card로 확인하였다¹⁶⁾. 각 시료 및 Standard spectrum은 Fig. 3, 4, 5와 같다.

Fig. 3과 4에서 나타난 것과 같이 1회용 syringe와 펠렛의 최대 흡수 파장은 2900 cm⁻¹, 1480 cm⁻¹, 1360 cm⁻¹, 1180 cm⁻¹ 이고, 견각 파장은 (Shoulder) 1340 cm⁻¹이다. 과

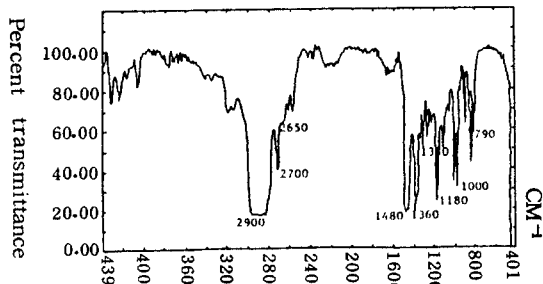


Fig. 3. I.R Spectra of waste syringe

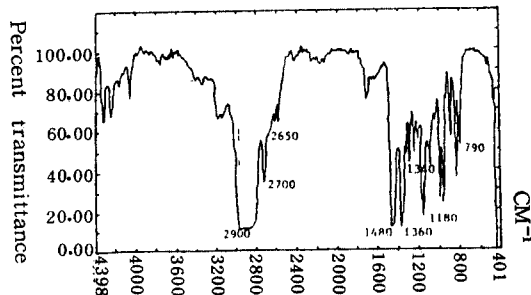


Fig. 4. I.R Spectra of pellet

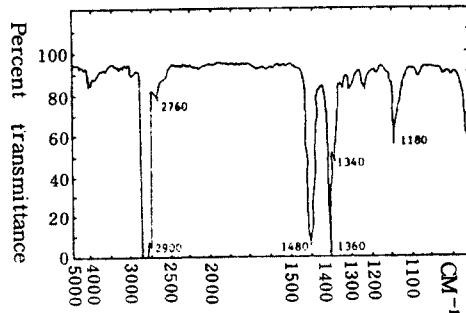


Fig. 5. I.R Spectra of standard

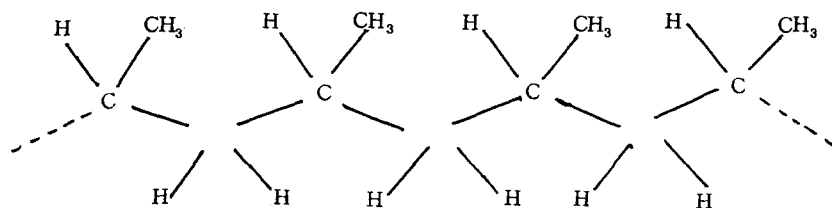


Fig. 6. Molecular formula of isotactic (Waste syringe)

Table 5. Products distribution (wt %) of pyrolysis waste syringe and pellet

Catalyst (Bentonite) Ratio (S:B)	Sample	Product (Liquid) (%)							Total (%)	Residue (%)
		Temperature (°C)								
		100	200	320	350	400	500	600		
only	Pellet	—	—	—	16.48	46.03	5.11	—	67.6	0.68
10:1	Pellet	—	—	4.72	2.28	53.42	8.32	—	68.74	10.26
15:1	Pellet	—	—	1.56	2.16	69.26	6.9	—	79.88	7.52
30:1	Pellet	—	—	1.96	—	86.22	2.94	—	91.12	3.1
50:1	Pellet	—	—	6.26	—	61.66	5.68	—	73.6	4.10
only	Waste syringe	—	—	16.88	—	39.22	7.66	—	63.76	0.76
30:1	Waste syringe	—	—	4.54	—	76.68	4.3	—	85.52	7.18

장 2900cm^{-1} 이상은 흡수파장이 아주 약한 상태로 나타났¹⁹⁾.

이것은 N. Grassie 등¹⁹⁾이 밝힌 것과 거의 일치된다. 즉 흡수파장 2900cm^{-1} 는 $-\text{CH}_3$ 와 $-\text{CH}_2-$ 에서 C-H의 신축현상이고, 흡수파장 1480cm^{-1} 는 $-\text{CH}_2$ 와 $-\text{C}-\text{CH}_3$ 에서 C-H의 변형에 기인하며, 흡수파장 1340cm^{-1} 는 $-\text{CH}_3$ 에서 C-H의 대칭변형으로 나타난다고 사료된다.

이와 같은 현상은 Standard Spectra Fig. 5와 일치되는 것으로 꽤 주사기는 폴리프로필렌으로 동중합체(Homopolymer)로서 아이소탁틱(Isotactic)으로 되어 있다.

이와 같은 성분은 Fig. 6과 같은 구조로서 밀도가 높게 되고 내열성도 강하다. 1회용 syringe는 펠렛형의 원료를 갖고 사출성형(Injection molding)으로 제조하고 있다¹⁵⁾.

2) 열분해와 벤토나이트의 영향

플라스틱의 열분해는 지금까지 주로 반응 온도를 $200-600\text{°C}$ 로 액상과 기상을 동시에 얻는 연구를 하여 왔다¹⁰⁾.

폴리머 물질의 열분해 처리는 저온에서 액상이 다량 생산되고 온도가 상승될수록 가스상이 증가된다.

본 연구에서는 에너지가 적게 들고 열분해 생성물질의 보존·운반등의 장점과 원료로서의 이용, 도료제조 및 연료유로서 이용등의 이유로써 1회용 syringe 처리 목적과 연료유로서의 기초 검토를 위하여 벤토나이트 촉매를 사용하였다.

Bentonite의 비율은 Table 5와 같이 30:1 (S:B)로 하였을 때 액상물질 수율을 보면 펠렛은 320°C 에서 1.96%, 400°C 에서 86.22%, 500°C 에서 2.94%이고 1회용 syringe는 320°C 에서 4.54%, 400°C 에서 76.68%, 500°C 에서 4.3%를 얻었다. 즉 펠렛

은 91.12%, 1회용 syringe 는 85.52 %로 수율은 Takeshikuroki 등²⁰⁾이 산출한 다음 식에 의하여 구하였다.

$$P = \frac{L}{S} \times 100$$

P: 분해물(액상)의 수율

L: 분해물(액상)의 중량(g)

S: 시료량(g)

이와 같은 결과는 G. Audiso¹¹⁾ 등이 silica, silica-alumina 및 zeolite 등과 P·P의 접촉 분해 실험한 25-82%보다 수율이 양호하였고, 1980년 Walter Kaminsky¹⁴⁾가 유동층상(Fluidized bed)에서 1회용 syrin-

ge를 열분해하여 40~60%의 액상 물질의 수율보다 양호한 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 반응기의 열보전 반응 기구 mechanism에서 밝혀 라디칼 생성과 이산화 분해의 효율이 촉매인 bentonite 성분중의 Si-O₂, Al₂O₃ 및 천이금속의 영향으로 사료된다.

3) 열분해와 온도의 영향

원료물질인 펠렛의 질소 분위기에서 단독 및 촉매 첨가에서의 T. G. A. 결과는 Fig. 7, 8과 같다.

Fig. 7에서 나타난 것과 같이 펠렛 단독에서는 375 °C에서 열분해 반응이 시작되어

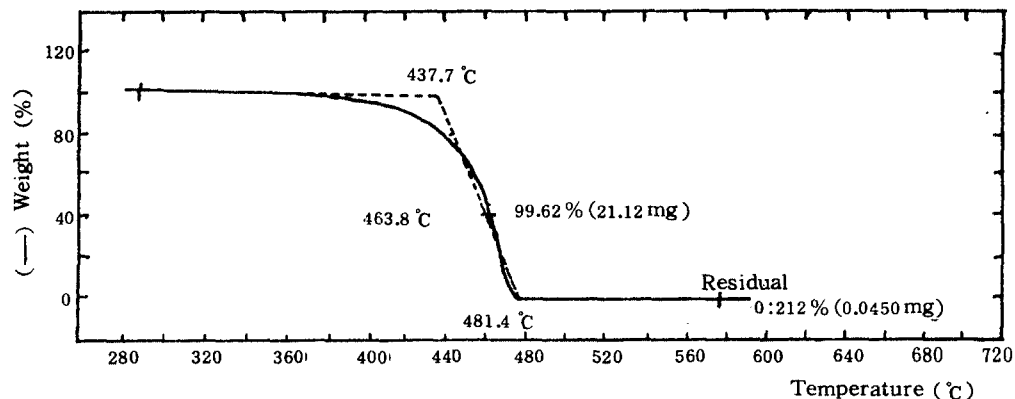


Fig. 7. TG Curves for pellet in N₂ stream

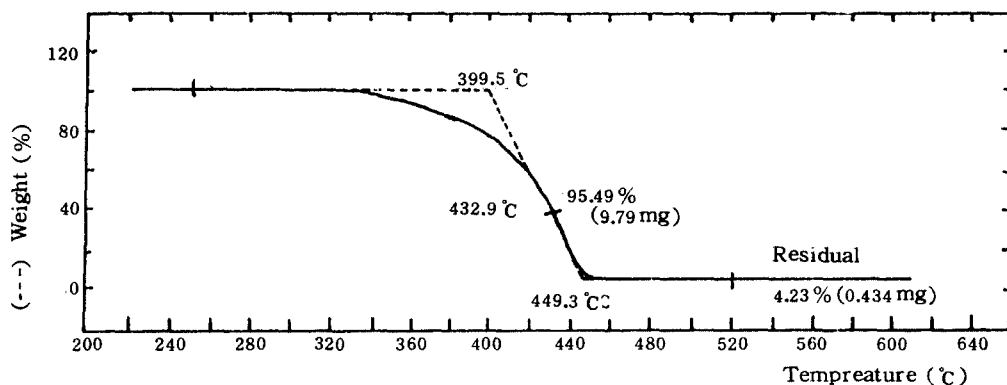


Fig. 8. TG Curves for pellet + Cat. in N₂ stream

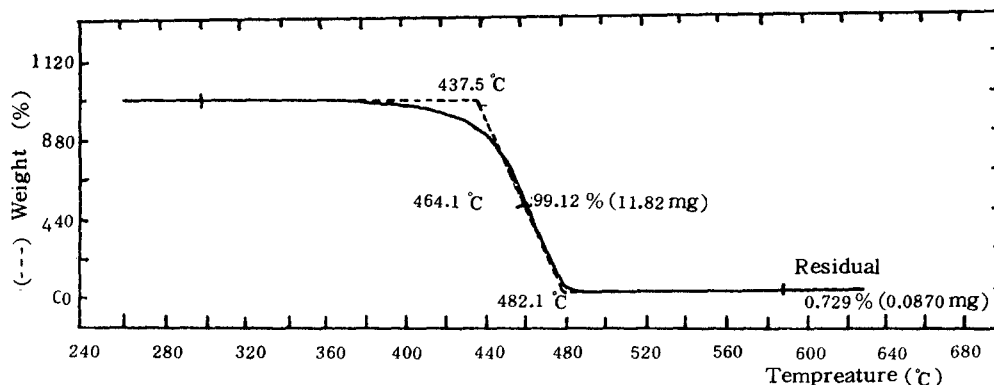


Fig. 9. TG Curves for waste syringe in N_2 stream

437.7 °C에서 분해 반응이 급속하게 진행되어 481.4 °C에서 반응이 끝나면서 잔사(R)는 0.212%이었다. 그러나 촉매 첨가에서는 321 °C에서 열분해 반응이 시작되어 399.5 °C에서 급속하게 진행되어 449.3 °C에서 열분해 반응이 끝나면서 잔사(R)는 4.23%이었다.

또한 1회용 syringe의 열중량 분석 결과는 Fig. 9와 같다.

Fig. 9에서 나타난 것과 같이 1회용 syringe는 약 370 °C에서 열분해 반응이 시작되어 437.5 °C에서 급속하게 반응이 진행되어 481.1 °C에서 반응이 끝나면서 잔사는 0.729%이었다.

즉, 시료인 폴리프로필렌의 열분해 반응 온도는 J. K. Y. Kiang²¹⁾ 등이 폴리프로필렌을 유기용매에 용해하여 TGA로 분석한 온도 범위와 거의 일치되며 Fig. 7, 8에서와 같이 촉매 첨가와 단독 처리와의 분해반응 온도의 차는 반응 개시온도 54 °C, 반응 완결온도 32.1 °C로써 열분해 조건의 하나인 반응온도와 영향이 있다.

또한 이와 같은 결과로 1회용 syringe 및 폴리프로필렌의 열분해 반응 온도는 500 °C 이내에 반응이 완결됨을 확인하였다.

TGA 분석으로 열분해 반응을 규명하는데

영향을 미치는 것은 시료량에 따라, 즉 소량(< 1g)과 다량(> 1g)의 시료를 사용할 경우는 물질 및 열전달 저항과 2차 반응으로 차이가 있게 된다. 시료량이 10-20mg 경우에는 큰 차이가 없으므로 실험에 사용하였으나 pilot plant 규모의 열분해에서 직접 적용하는 데는 문제점이 있는 것으로 사료된다.

2. 분해 생성물의 성상

1) 액상 생성물의 전체분석(T_L)

각 온도별 수득된 전체성분의 gas chromatogram은 Fig. 10과 같다.

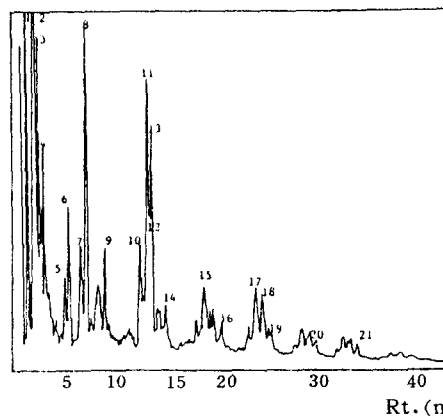


Fig. 10. Chromatogram of the pyrolysis of T_L

Table 6. Identified pyrolysis products of waste syringe and Cat. ÷ S.

Peak NO.	Compound	Formula	M.W	Yields % (V/V)					
				K ₄	K ₅	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄
1	4-Methyl heptene	C ₉ H ₁₈	114	3.2	—	5.7	2.4	4.1	3.8
2	2-Heptene-3-ethyl-4-thrimethyl	C ₉ H ₁₈	126	34.3	28.7	36.1	26.2	34.3	19.9
3	cyclohexane 1,2,4-thimethyl	C ₉ H ₁₈	126	4.5	4.9	4.1	4.1	4.8	3.9
4	4-Nonene-5-methyl	C ₁₀ H ₂₀	140	2.5	4.5	2.9	2.6	1.5	2.4
5	4-Dimethyl-1-heptene	C ₉ H ₁₈	126	1.6	—	1.3	1.8	—	—
6	1-Dodecene	C ₁₂ H ₂₄	168	2.0	4.4	2.2	2.2	1.8	5.0
7		C ₁₂ H ₂₄	168	0.9	3.6	3.6	2.8	3.5	1.7
8	1-Heptene-2-isobutyl-6-methyl	C ₁₂ H ₂₄	168	9.7	9.7	11.3	10.5	11.3	8.7
9	2,4,6-trimethyl-1-nonene	C ₁₂ H ₂₄	168	2.8	4.0	1.7	3.4	2.5	4.2
10	cyclopentane decyl	C ₁₅ H ₃₀	210	0.6	3.6	1.1	1.1	0.8	4.2
11	1-pentadecene	C ₁₅ H ₃₀	210	7.5	8.3	9.1	4.1	8.8	6.1
12	C ₁₅ H ₃₀ isomer	C ₁₅ H ₃₀	210	2.9	2.0	2.3	3.5	4.2	5.5
13	C ₁₅ H ₃₀ isomer	C ₁₅ H ₃₀	210	6.0	5.1	6.4	7.7	7.1	3.9
14	1-Hexadecyne	C ₁₆ H ₃₀	222	0.3	3.0	1.3	3.6	2.4	4.0
15	Dodecane-3-cylohexyl-3-cyclohexyl	C ₁₈ H ₃₆	252	2.3	5.4	2.0	3.6	2.2	7.4
16	1-Octadecene	C ₁₈ H ₃₆	252	2.6	3.0	1.2	3.6	1.9	3.7
17		C ₁₉ H ₃₆	264	3.4	4.3	2.6	4.6	2.8	6.5
18	2,4,6,8,10,12-hexamethyl-1-tridencene	C ₁₉ H ₃₈	266	3.4	3.8	2.9	5.5	3.1	5.1
19		C ₂₁ H ₄₂	294	2.5	1.8	1.0	2.9	1.0	1.1
20		C ₂₁ H ₄₂	294	2.0	2.2	1.1	2.3	1.4	4.7
21		C ₂₁ H ₄₂	294	2.8	1.2	0.9	2.5	1.1	2.4

*** K₄ 400 °C, K₅ 500 °C, L₁ 350 °C, L₂ 400 °C, L₃ 450 °C, L₄ 500 °C

Fig. 10과 같이 gas chromatogram은 약 91종으로 이 성분의 성상을 mass spectrum fragment pattern과 EPA/NIH에 의하여 확인한 21 종류의 열분해 생성물질은 Table 6과 같다.

Table 6에서 나타난 것과 같이 분자량 분포는 114-294이다. 열분해 온도 350-500 °C의 반응 온도와 주요 생성물의 상대적 분포는 Fig. 11과 같다.

Fig. 11에서 나타난 것을 보면 C₉H₁₈ 은 350 °C에서 41.5%, 400 °C에서 32.1%, 450

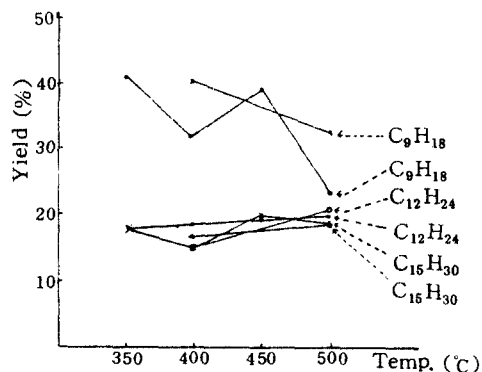


Fig. 11. Distribution of products from pyrolysis sample (x-x-x pellet + Cat., o-o-o Syringe)

℃에서 39.1%, 500 ℃에서 23.8% 분포를 나타내고 있다. 기타 물질(C₁₂H₂₄, C₁₆H₃₀)은 온도와 성분비의 영향은 거의 없는 것으로 나타나고 있다.

이와 같은 현상은 폴리프로필렌의 열변성이 해중합 반응, 라디칼 반응 기구가 온도의 변화에 따라 이 반응물질이 분해되는 것으로 추측된다. 또한 중요성분은 C₉H₁₈, C₁₂H₂₄, C₁₅H₃₀의 결과는 3n의 차로 C_nH_{2n}의 순으로 분해 양상을 나타내고 있다. 즉 촉매와 온도의 영향은 분해 생성물 분포에서 큰 차이점이 없는 것으로 보여진다. 이것은 열분해에 일반적 양상인 분해 생성물의 안정성에 기인한다. 연료유의 이용을 위하여 확인한 전체 성분의 탄소수는 Fig. 12과 같다.

Fig. 12에서와 같이 탄소수는 C₉-C₁₅가 90% 이상으로서 등유의 C₉-C₁₄와 일치되는 분포를 갖고 있어 연료유로서 이용가능성을 보여 준다. 또한 성분 확인에 의하여 생성 성분은 주로 석류계 유분으로 촉매를 갖는 monoolefin이 주성분이다.

2) 분해생성물의 ~200 ℃ 유분의 성분 (F)

T_L을 ~200 ℃로 상압증유하여 mass spectrum fragment pattern과 EPA/NIH에 의하여 확인된 중요 성분의 탄소수 분포는

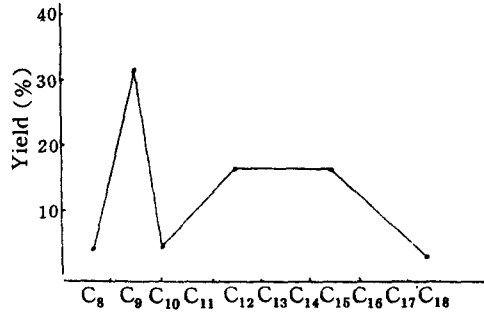


Fig. 12. Distribution of products from pyrolysis

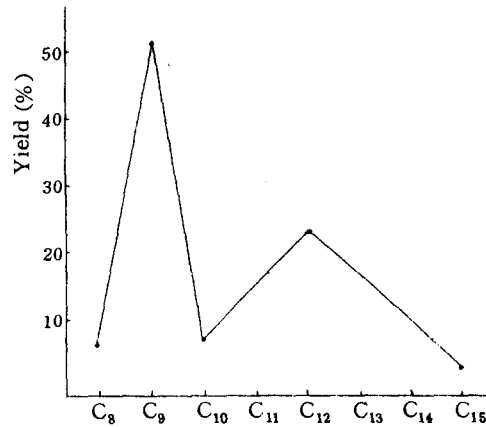
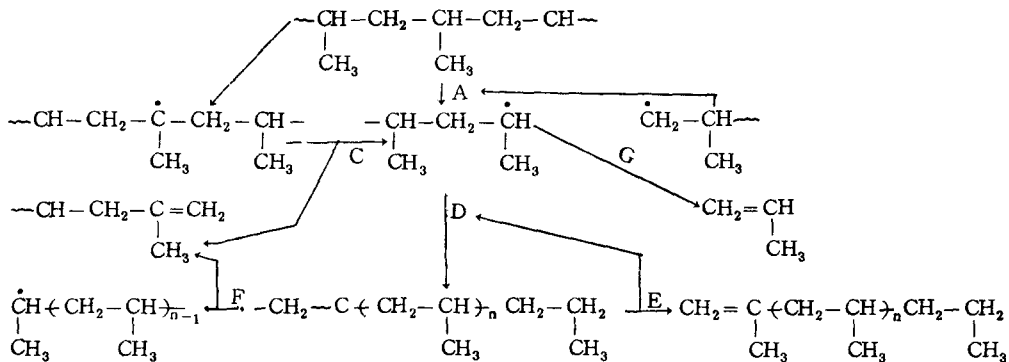


Fig. 13. Distribution of products from pyrolysis F.

Fig. 13과 같다.

분자량이 222 (C₁₆H₃₀) 이상은 검출되지 않



Scheme: The thermal decomposition of pp.

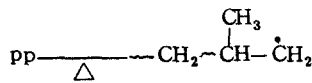
았다. 주성분은 C₈-C₁₀으로서 휘발유 성분으로 나타났다. 이 성분은 Osamu Inomata²²⁾의 F분(Fraction)의 C₈-C₁₃과 거의 일치되었다.

4) 열분해 Mechanism

폴리프로필렌의 열분해 mechanism은 Yoshio TsuchiA²³⁾ 등이 밝힌 아래와 같은 scheme으로 고찰하였다.

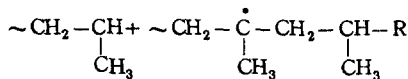
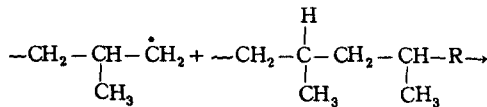
폴리프로필렌의 열분해는 random scission과 분자내 radical 전이에 기인된다.

본 실험에서 확인된 Table 6에 나타난 2, 4, 6, 8, 10, 12 hexamethyl-1-tridecene의 발생은 시료 물질(pp)의 불규칙 절단에 의해 제 1차 radical 이 형성되어²⁴⁾



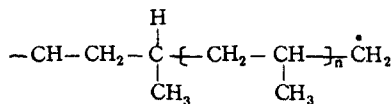
(I)

(I)과 같이 된다. 분자간 라디칼 반응으로



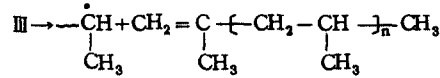
(II)

(II)의 결과 3차 라디칼이 형성된다. 3차 라디칼이 분자내 라디칼 전이 반응에 의해 (III)과 같이 된다.



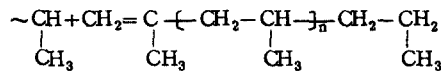
(III)

이 물질은 β분열에 의해 라디칼 위치의 좌측에서 분열이 되어



여기서 n=5이다.

또한 Table 6에서의 2, 4, 6-trimethyl-1-nonene의 생성 mechanism은 시료물질의 (pp)의 불규칙 절단에 의해 제 2차 라디칼이 형성되어 분자내 라디칼 전이 반응과 β분열에 의해



여기서 n=2이다.

또한 n=3, n=5인 2, 4, 6, 8-tetramethyl-1-hendecene와 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexamethyl-1-Pentadecene의 물질도 같은 mechanism으로 생성된다²⁵⁾.

또한 본 실험에 사용한 벤토나이트의 영향으로 이온화 분해(ionic degradation)에 의한 탄화수소 중합체의 Lewis 산점에서 수소화물이 추출되고 carbonium 이온의 cyclization에 의해 여러 이성화물질과 약간의 방향족 물질이 생성됨이 Table 6에서 확인되었다²⁶⁾.

3. 분해 생성물의 기타 분석

열분해 생성물은 점성이 없고 황동색으로 투명한 액체이고 분석의 결과는 Table 7과 같다.

Table 7에서와 같이 발열량은 10900~11270 kcal/kg 으로서 PE, PP, PS 혼합상태의 열분

Table 7. Analytical contents of pyrolysis oil products

Item	Unit	Content
Caloric Value	Kcal/kg	10900~11270
Flash point	°C	< 18.9 °C
S	wt %	0.03
粘度	Cst/ 37.8 °C	0.968

해유의 발열량과 PP의 발열량 11070 kcal/kg 과 같은 값으로 나타났다.

이 값은 B.C유의 10327 kcal/kg 보다 양호한 발열량을 갖고 있다. 황, 점도는 연료유로서 가치를 나타내고 있다.

IV. 결 론

병원 고형 폐기물중 폐플라스틱(PP)을 접촉 분해법인 벤토나이트 첨가로 열분해 처리 실험을 통하여 열분해조건, 촉매의 영향 및 폐플라스틱(PP)의 열분해 메카니즘을 밝혀 내어 그 결과로 아래와 같은 결론들을 얻었다.

1. 병원 폐플라스틱(PP)과 벤토나이트는 30:1일때 연료유를 얻는 최적 조건이었다.
2. FT-IR로 폐플라스틱(PP)의 최대 흡수 파장(m)은 2900 cm⁻¹, 1480 cm⁻¹, 1360 cm⁻¹ 및 1180 cm⁻¹로서 플라스틱류를 구분 확인할 수 있다.
3. 병원 폐플라스틱(PP)의 반응 온도는 360 °C에서 시작되어 437.5 °C에서 급격히 진행되어 481.1 °C에서 완결되고 잔사는 0.729 %였고, 벤토나이트 첨가에서는 318 °C에서 시작되어 399.5 °C에서 급격히 진행되어 449.3 °C에서 완결되어 잔사는 4.23 %였다.
4. 병원 폐플라스틱(PP)의 열분해 생성물(T_L)은 약 90 종이었고 주요 성분은 2-Heptene-3-ethyl-4-trimethyl (27.4%), 1-Heptene-2-isobutyl-6-methyl (8.6%), 1-Heptene decene (7.7%)이었으며 열분해 온도와 생성물과의 큰 차이는 없었다. 이것은 분해 생성물의 안정성에 기인한다고 생각된다.
5. 병원 폐플라스틱의 열분해는 벤토나이트의 영향으로 효율이 증대됨을 알 수 있다.
6. 병원 폐플라스틱 처리는 열분해 방법으로 환경 및 위생적 문제 해결과 분해 생성

물을 자원화 할 수 있다.

參 考 文 獻

1. A status of petrochemical Engineering: Korea petrochemical Engineering cooperative, 1986.
2. 白戸西郎, "病院廢棄物よその處理システム" 都市と廢棄物, vol. 12, No.11, pp. 17~46, 1982.
3. A status of Medical Instruments: Korea Medical Instruments Industrial cooperative, 1982-1986.
4. C.D. Kim, "A study on the production of combustible gas from agricultural in a Co-Current moving bed Gasfier," KE-81T-6, 1981.
5. N.Z. Chung, Y.S. See, etal., "A study on Resource Recovery from organic wastes by pyrolysis Facilities," Joul. of KSWES., Vol. 3, No. 1 pp. 15-27, 1986.
6. S.C. Kim, M.S. Zong, "A study on the treatment of combustible wastes and the resource recovery by pyrolysis," kor, J. Env. Hlth. soc., Vol. 13, pp. 17-33, 1987.
7. W.G. Oakes, R.B. Richards, "The thermal Degradation of Ethylene polymers," Chem. Ind. Res. Dept., Alk. Div., May 26th, pp. 2929-2935, 1949.
8. Fumiyuki Hamada, "Thermal Degradation of propylene," pol. chem., vol. 19, No. 207 pp. 402-406, 1962.
9. H. Kenneth staffin, Robert statfin, R.B. Roaper, "conversion of Atactic polypropylene Waste to fuel oil," pro Inter. soc, En, convers. Eng. conf. 14th, pp. 1656-1657, 1979.

10. G. Audiso, A. Silrani, "Catalytic thermal degradation of polymers Degradation of polypropylene," *Joul. of Analy, and appl. pyro.*, 7 pp. 983-990, 1984.
11. Yoshio Uemichi, Akimi Ayame, Naoya Noguchi and Hisa kanoh, "Degradation of polypropylene over activated carbon catalyst," *Jap, chem.*, No. 7, 1985.
12. 粘土礦物の精製と活用技術: 産業研究院, 1986.
13. Yukio Shimizu, Hiroshi Ando etal. "Pyrolysis of polymethylmethacrylate Resin Waste(3)," *Bull. Nat. Res. Inst. Poli. & Res.*, Vol. 9. No. 1., 1979.
14. Walter Kaminsky, Jorgen Merkel, christion stiller ludwig Wieprecht," The production of worthwhile Materials through the pyrolysis of plastic wastes and scrap tyres in a fluidized bed," *Comgr. proc. Recy. World congr.* vol. 3, part 1, pp. 1/10-1/11, 1980.
15. Petrochemical corporation: Honam 1985.
16. Sadtler standard spectra: Sadtler. Research Laboratories 3316 spring Gardenstreet phil, PA. 10101, 1766.
17. Jane S.C.W. Chien and Joseph K. Y. Kiang, "polymer reaction effect of polymer," *Macro.* vol. 13, No. 2, pp. 280-288, 1980.
18. M. A. Haney D. W. Johnston and B.H. Chempitt, "Investigation of short-chain Branches in pE by pyrolysis GCMS," *Macro*, 16, pp. 1775-1783, 1983.
19. N. Grassie and W. B. H. Leeming, "Some Aspects of the photo, photothermal and thermal decomposition of pp. under vacuum, Euro pem polymer Journa vol. 11, pp. 809-818, 1975.
20. Takoshi kuroki, Takashi Sawaguchi, Toshio Hashima, Torukawashima and Tadashilkemura, "Thermal Gasification fo polypropylene," *Jap. chem.*, No. 2, 1976.
21. J.K.Y. Kiang. tp. c. Uden and J. C. Wehien, "polymer reactions-part VII: Thrend pyrolysis of polypropylene," *poly, Degr. and stab.*, 2, pp. 113-127, 1980.
22. Osamu Inomata, Hiroshi Ando, To sai ji Abe, Sadao Matsuzawa, Yukio Saimizu, and Shigeru Miyazaki, "pyrolysis of polyethelene and polypropylene with Twin screw pyrolyzer," *Fuel Fed nol*, 55, No, 588, 1976.
23. Yoshio Tsuchiya and kikuo sumi, "Thermal Decomposition products of polypropylene," *J.ur. of poly. sei.*, part A-1, vol. 7, pp. 1599-1607, 1969.
24. Guido Audisio, Alberto Silvani, "pyrolysis of poly propylene in the presence of Halogenated paraffin. and B-ismuth salt: some Aspeets of the Degradation Mechanism," *poly. Degra. and stab.*, 11 pp. 243-249, 1985.
25. Erdogan kihon and J.K. Gillham. "Theramal decomposition of polyolefins. " *Jour. App. poly. sci.*, vol. 26, pp. 2045-2068, 1976.
26. Donald M. Nace, "Catalytic Cracking over crystalline aumino silicates," *Ind Eng chem.*, vol. 8, No. 1, 1969.