

통계적 실험계획에 의한 폐플라스틱/폐유의 최적 열분해 반응조건 결정

윤왕래 · 박종수 · 정 현 · 이호태 · 고성혁* · 김성현*

한국에너지기술연구소 전환공정연구팀

*고려대학교 화학공학과

Determination of Optimum Reaction Conditions for Pyrolytic Coproprocessing of Waste Plastics with Waste Motor oil by Statistical Experimental Design

Wang-Lai Yoon, Jong-Soo Park, Heon Jung, Ho-Tae Lee, Sung-Hyuk Ko* and
Sung-Hyun Kim*

Conversion Process Research Team, Korea Institute of Energy Research

*Department of Chemical Engineering, Korea University

요 약

범용 열가소성 플라스틱(polyethylene(PE), polypropylene(PP), polystyrene(PS), polyethylene-terephthalate(PET), acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS))과 폐윤활유의 동시처리 열분해반응 실험을 수행하였다. 반응실험은 40 ml 용량의 회분식 미분반응기(microreactor)를 이용한 실험과 1리터 용량의 autoclave를 이용한 실험의 두 가지로 구분하여 행하였다. 전자의 경우는 통계적 실험계획법(statistical experimental design)의 하나인 회전계획실험(rotatable design experiments)으로서 오각형 실험계획(pentagonal experimental design)에 의거한 반응변수 실험을 수행한 후 반응표면(response surface)을 회기분석법에 의하여 분석함으로써 최대의 오일 수율을 얻을 수 있는 최적 반응조건을 추적, 결정하였다. Autoclave 반응실험의 기본적인 목적은 실제 연속공정에 있어서 열분해 반응기 거동을 모사하기 위한 전초단계로서 충분한 시료의 확보를 통하여 이 때 생성된 연료유의 체계적인 분석(비등점분포특성, 진공증류, 기체분석, 원소분석, 발열량, 비중 등)을 행함으로써 연료유 수율 및 품질을 모사하고자 하였다. 미분반응기 실험에 있어서 주 범용열가소성수지인 PE, PP 그리고 PS는 각각의 최적반응조건하에서 거의 100%에 가깝게 오일로 전환되었지만 응축수지인 PET와 그래프트공중합수지인 ABS의 오일수율은 각기 78% 및 90%로서 상대적으로 낮게 나타났다. Autoclave를 이용한 실험의 경우 혼합플라스틱을 폐유에 대하여 40 wt% 혼합하여 열분해하였을 때, 80 wt% 오일, 15 wt% 코우크, 그리고 나머지 5 wt%는 탄화수소기체(C₁-C₆)로 전환되었다. 진공증류(252°C, 2 torr) 결과, 기/액-분리도는 3으로서 이는 생성 오일의 75 wt%가 경질연료유(가솔린, 등유, 경유)로 회수 가능하였다.

Abstract— Coprocessing of common thermoplastics of polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS), polyethylene-terephthalate (PET) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) with waste lubricating oil has been carried out. Statistical pentagonal design experiments in microreactor system (40 ml capacities) to find out the optimum cracking conditions for each plastic/waste oil mixture as well as the experiments on the commingled plastics/waste oil with a 1 liter capacity autoclave to further analyse the characteristics of product oils and hydrocarbon gases by simulated distillation, vacuum distillation, gas chromatography, elemental analysis, heating value and specific gravity have been conducted. From the microreactor experiments, it was shown that the oil yields from common thermoplastics such as PE, PP and PS reached nearly complete conversion under

their respective optimum pyrolytic conditions, suggesting the ease of thermal cracking of each polymer into oils. Meanwhile both PET as a condensation polymer and ABS as a graft copolymer gave relatively lower yields in oil compared to the above mentioned common thermoplastics. It was demonstrated from the autoclave tests that the coprocessing of commingled plastics/waste oil gave 80 wt% of oil yields, 15 wt% of coke and 5 wt% of hydrocarbon gases consisting mainly of C₁-C₆. Vacuum distillation of the product oil under 252°C, 2 torr revealed vapor/liquid separation ratio of 3 suggesting that about 75 wt% of total oil can be vaporized as light oils of gasoline, kerosene and diesel.

1. 서 론

국내 폐기물 발생량은 외국의 선진공업국과 마찬가지로 국민경제의 성장과 비례하여 매년 증가추세에 있으며 이의 적절한 처리 및 자원화를 통한 환경보전에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히 발생 및 기술개발 측면에서 중요한 부분은 폐플라스틱과 폐유(주로 자동차용 및 선박용)라 볼 수 있다. 실제로 전자의 연간 국내발생량은 약 260만톤 정도가 되며 후자는 약 46만톤 정도가 되는 것으로 추산되고 있다¹⁾.

플라스틱류는 특성상 폐기된 이후에도 자연환경 속에서 쉽게 분해되기 어렵고 부피가 커서 취급이 용이하지 않다. 그러나 높은 에너지 잠재력 혹은 발열량을 지니고 있어서 다양한 에너지 재활용 기술에 의하여 물질 및 에너지 회수가 가능성이 크며 경제성 측면에 있어서도 그 타당성이 우수한 것으로 평가되고 있다. 현재 폐플라스틱의 처리방법은 주로 소각 내지 매립에 의존하고 있으며 최근 들어 열분해처리기술에 관한 연구가 국내,외에서 수행되고 있다^{2,7)}. 그런데 소각 및 매립은 기본적으로 소각설비 및 매립지를 필요로하며 소각설비는 플라스틱 자체가 고발열량 물질이므로 수명이 짧은 단점과 더불어 배출가스(HCl, HCN, NO_x, 다이옥신)에 의한 이차공해가 유발될 수 있다는 점이며 매립 자체는 넓은 부지를 필요로 하므로 한시적일 수 밖에 없으며 현재 생산되고 있는 플라스틱 자체의 난분해성 및 이에 따른 분해기간을 고려할 때 근본적인 능동처리기술로는 부적합한 고전기술이라 할 수 있다. 따라서 폐플라스틱의 소각 혹은 매립에 따르는 문제점들을 해결하고 보다 합리적인 처분을 위해서는 새로운 처리기술의 개발과 함께 이를 재활용할 수 있는 적극적인 자원화기술에 관한 연구가 필요하다.

반응측면에서 볼 때 5대 범용수지인 LDPE, HDPE, PP, PVC, PS와 최근 들어서 소비추세가 상당히 증가하고 있는 PET의 경우 모두 열가소성으로서 기본적으로 수소/탄소-비가 1.5~2.0에 이르기 때문에 이를 고급연료유로 전환시키기 위하여 외부로부터의 값비싼 수소공급이 필요 없으며 단지 분해도를 촉진시켜서 저분자화시킴으로써 반응이 원만하게 진행될 수 있다는 가능성을

보인다.

폐유허활유의 발생량은 자동차의 보급과 깊은 상관관계를 가지고 있으며 우선 유통체계가 비교적 잘 정비되어 있기 때문에 수거가 용이하며 부가가치가 높아서 재정제 혹은 열분해 하여 연료유로서 사용이 용이한 재활용 가능성이 가장 높은 폐기물이라 할 수 있다.

폐유허활유는 크게 가솔린엔진용인 150N과 디젤엔진용인 500N으로 구분되며 후자가 전자에 비하여 고비점성분을 상대적으로 많이 함유하고 있지만 구성성분상으로 보면 주로 파라핀계 및 나프텐계가 주성분을 이루고 있어서 수소/탄소-비가 거의 2에 이른다. 이는 기본적으로 일반적인 고급연료유의 수소/탄소-비가 1.5~1.8 정도임을 감안할 때 범용 플라스틱과 마찬가지로 단지 고비점 성분의 분해도 촉진 및 효율적인 자체수소 재분배에 의하여 연료유로 전환될 수 있음을 시사한다.

결국 폐유허활유와 폐플라스틱을 동시 처리할 경우 이들 두 가지 물질은 기본적으로 쇠상화합물이 주를 이루기 때문에 서로 친화성이 좋으며 전자는 폐플라스틱의 분산매체인 동시에 용매 혹은 열전달 매체로 작용함으로써 연속공정 운전의 용이성과 더불어 반응효율의 동반상승효과가 기대된다.

따라서 본 연구에서는 기본적으로 폐유허활유와 폐플라스틱의 동시처리 열분해반응특성실험을 통하여 각 열가소성 단일플라스틱(HDPE, LDPE, PP, PS, PET 그리고 ABS) 및 혼합플라스틱(국내 발생량을 기준으로 혼합율을 설정하였음)의 분해반응 효율을 극대화시키기 위한 최적반응조건을 구명함으로써 열분해 반응기 설계를 위한 기초자료를 획득하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 플라스틱 시료

플라스틱 자체의 물성특성 변화에 따른 고유 열분해 반응특성을 우선적으로 조사하기 위하여 구슬형태(PET는 0.25 cm³로 파쇄)의 원료물질을 선택하였으며 연구대상 플라스틱은 모두 6가지의 범용 열가소성수지로서 각 종류별 제조회사 및 기본적인 물리적 특성은 아래의 Table 1에 보인 바와 같다.

Table 1. 각 플라스틱의 물리적 특성치.

종 류	모델명	물리적 특성	
		밀도(g/ml)	연화점(T _m)
LDPE	722, 한양화학, 입자크기 4 mm	0.92	82°C
HDPE	JH 910, D-E61395, 유공, 입자크기 4 mm	0.96	129°C
PS	GP 143E, 효성, 입자크기 4 mm	1.05	88°C
PP	H-360F, 유공, 입자크기 4 mm	0.93	155°C
ABS	HF-350, LG, 입자크기 4 mm	1.05	250°C
PET	음료수 통, 가로x세로=0.5x0.5 cm	1.39	250°C

2-2. 폐윤활유 시료

폐윤활유는 대전광역시 소재 자동차 1급 정비업소인 대연상사에서 드럼단위로 수집된 시료를 이용하였다. 그리고 시료의 기본적인 비등점분포 특성은 Table 2에 보인 바와 같이 주로 중질유 성분으로 구성되어 있다. 따라서 물리적 단순정제를 통한 방법에 의하여 추출되는 정제유는 중유성분에 해당됨을 유추할 수 있다. 그러나 폐윤활유 자체의 수소/탄소-비율은 1.84로서 매우 높음을 알 수 있으며 발열량도 10,660 cal/g로서 외견상 매우 우수한 연료유 기본특성을 가지고 있다고 볼 수 있다.

2-3. 열분해 반응실험

폐플라스틱과 폐윤활유의 동시처리를 위한 열분해반응실험은 40 ml 용량의 회분식 미분반응기(microreactor)

Table 2. Properties of Feed Waste Oil.

Analyses	Values
elemental (as received), wt%	
C	82.75
H	12.67
N	0.18
S	0.41
ash	0.1
heating value, cal/g	10,660
°API	28.89
boiling point range by	
IBP	161
10 vol. %	376
20	403
50	442
90	489
FBP	538

를 이용한 실험과 1리터 용량의 autoclave를 이용한 실험의 두 가지로 구분하여 수행하였다.

전자의 경우는 통계적 실험계획법(statistical experimental design)의 하나인 회전계획실험(rotatable design experiments)으로서 오각형 실험계획(pentagonal experimental design)에 의거한 반응변수 실험을 수행한 후 반응표면(response surface)을 회기분석법에 의하여 분석함으로써 최대의 오일 수율을 얻을 수 있는 최적 반응조건을 추적, 결정하고자 하였다. 독립변수로는 열분해반응에 가장 중요한 영향을 미치는 것으로 알려진 반응온도와 체류시간을 취하였다.

Autoclave 반응실험의 기본적인 목적은 실제 연속공정에 있어서 열분해 반응기 거동을 모사하기 위한 전초 단계로서 충분한 시료의 확보를 통하여 이 때 생성된 연료유의 체계적인 분석(기체분석, 비등점분포특성, 진공증류, 원소분석, 발열량, °API 등)을 수행함으로써 실제 연속공정의 가동 시 예측되는 연료유 수율 및 품질을 모사 하고자 하였다.

2-3-1. 응답표면 실험계획(response surface experimental design)⁸⁻¹²⁾

응답표면분석(response surface analysis)은 여러 개의 독립변수 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_k$ 가 복합적인 작용을 하여 어떤 반응변수 혹은 종속변수 η 에 영향을 주고 있을 때 이러한 반응의 변화가 이루는 응답표면에 대한 통계적인 분석 방법으로서 독립변수들($\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_k$)과 종속변수(η)간의 함수관계를 데이터로부터 추정하여 독립변수들 간의 값의 변화에 따라서 종속변수의 값이 어떻게 달라지는가를 예측함과 동시에 독립변수들의 어떠한 값에서 응답량이 최적화(optimize)될 것인가를 찾아내게 된다.

독립변수 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_k$ 와 종속변수 η 간의 미지의 함수를 f 로 나타내면 $\eta=f(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_k)$ 가 된다. 실제로 이와 같은 응답함수(response function)는 알려져 있는 경우가 거의 없으며 부분적으로 알려져 있다 하더라도 실용성이 매우 적은 정도로 복잡한 함수의 형태를 취하는 경우가 대부분이다. 따라서 응답함수로서 일반적으로 가정되는 간편하고 실용적인 응답표면모형은 k 개의 독립변수에 대한 중회귀모형(multiple regression model)이다.

만약, x_i 들의 흥미영역에서 η 와 x_1, x_2, \dots, x_k 간에 어떤 함수관계 $\eta=f(x_1, x_2, \dots, x_k)$ 가 있고 함수 f 의 반응표면이 곡면으로 표현될 것이라고 판단될 경우에는 2차 중회귀모형(second order multiple regression model)을 사용하는 것이 바람직하고, 그 반응표면은 다음 식과 같이 표현된다.

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j$$

3차 회귀모형도 고려될 수도 있으나 실제적으로 거의 쓰여지지 않는다. 이때 응답표면의 통계적인 연구 및 분석에 있어서 기본적으로 요구되는 가정은 3가지로서 다음과 같다.

첫째, 종속변수 η 와 선형 변환된 독립변수 x_1, x_2, \dots, x_k 간의 함수관계 f 는 실험자가 정한 흥미영역에서 저차(1차 또는 2차)의 회귀모형으로 근사하게 적합될 수 있다.

둘째, 독립변수 x_1, x_2, \dots, x_k 는 계량변수(quantitative variable)들이며 실험자가 그 수준을 임의로 정할 수 있고 거의 무시할 수 있는 실험오차를 갖는다.

셋째, 종속변수 η 도 계량변수이고 실험오차를 가지며 실험자가 그 값을 임의로 정할 수 없는 응답변수이다.

결국, 종속변수 η 를 최적화 시키는 독립변수들의 값이 최적반응조건(optimal response condition)이 되며 만약, 응답표면을 회귀분석방법에 의하여 추정할 경우 이 추정된 응답표면으로부터 독립변수들의 최적반응조건은 다음과 같이 결정된다.

앞의 모형식에서 η 는 $X=(x_1, x_2, \dots, x_k)$ 의 함수이며 η 를 최대 또는 최소화시키는 X 의 값을 구하기 위하여 η 를 X 로 미분하면 $\partial\eta/\partial X = \partial/\partial X(\beta_0' + Xb + XBXT) = b + 2BX^T$ 가 된다. 만약 어떤 점 X_0 가 위의 식의 X 에 대입시켜서 $b + 2BX^T = 0$ 을 만족시킨다면, 이점 X_0 를 정상점(stationary point)이라고 부르며, $X_0 = -B^{-1}b/2$ 에 의해 구해진다. 이 정상점은 적합된 2차 응답표면에서 η 가 최대 또는 최소가 되는 x 의 최적점이 될 수도 있으며, 최대도 아니고 최소도 아닌 x 의 안부점(saddle point)이 될 수도 있다. 따라서 독립변수의 제한영역 범위 내에서 최적 점을 추적할 수 있게 된다.

2-3-2. 미분반응기 열분해 반응실험

구체적인 반응실험은 정오각형의 중심점 좌표(450°C, 30 min)에 대한 2회의 반복실험과 동시에 정오각형의 꼭지점에 해당되는 좌표로서(480°C, 30 min), (459°C, 58 min), (426°C, 48 min), (426°C, 12 min), (459°C, 2 min)의 반응조건 하에서 무작위 순서에 의하여 실험을 수행하였으며 이때, 플라스틱과 폐유허활유의 혼합율은 각기 1:1, 2:3, 그리고 1:2로 변화시켰으며 총 실험횟수는 구체적으로 혼합율(3)×플라스틱종류(6)×회전계획실험점(7)=126회이었다.

폐플라스틱과 폐유허활유의 동시처리 열분해반응실험은 미분반응기(microreactor) 2개를 1조로 구성하여 2조를 동시에 반응실험에 이용하였다. 반응에 필요한 열의 공급은 용융질산염(KNO_3 : 55.8, $Ca(NO_3)_2$: 44.2 wt%)을 통한 간접가열방식을 택함으로써 반응기 온도를 원하는 반응온도까지 120초 이내에 급격하게 올릴 수 있음과 동시에 냉각시 약 70°C 이하가 될 때까지의 시간은

60초 이하가 되었다. 이와 같은 급격한 온도상승 및 냉각특성은 반응시간을 정확하게 정의할 수 있음과 동시에 비정상상태의 가열 및 냉각시간 동안에 일어날 수 있는 부반응을 최대한으로 억제할 수 있으므로 실제 반응시간에 따른 오일수율을 정확하게 예측할 수 있다는 장점을 갖는다. 그러나 미분반응기 시스템은 투입되는 시료량(8~10g)이 매우 적으므로 기본적인 분석(오일수율 및 탄화수소기체) 이외의 다른 분석을 수행하기 어렵다는 단점이 있다.

설정된 혼합물에 준하여 일정량의 플라스틱과 폐유허활유를 미분반응기에 넣고 이를 수평식 진동장치에 부착시킨 후 상온상태에서 약 10분간 균일 혼합시킨다. 본 진동장치의 진폭과 회전수는 각기 60 mm, 120 rpm 이었으며 이는 플라스틱과 폐유허활유의 균일혼합에 의한 외부물질전달저항을 충분히 배제할 수 있는 영역으로서 반응조건에 따른 수율 변화를 예측하기에 적합하였다. 또한 실제용융염의 조절온도는 설정 반응온도 보다 10~15°C 높게 조절함으로써 반응기 및 반응물 가열에 필요한 열 및 반응기를 통한 열손실을 보정하였다.

2-3-3. Autoclave 열분해반응 실험

본 연구에서는 용적 1000 ml인 고압반응기를 사용하였다. 반응기 온도는 외부전기가열에 의하여 조절되며, 반응기 내부에 냉각수를 공급할 수 있도록 설계 제작되었다. 또한 반응기 내부의 온도 및 반응물의 혼합을 균일하게 유지할 수 있도록 액상 교반기가 장착된 고압용기로서 Autoclave Engineers Co.제품(모델명: Xytel)이다.

혼합플라스틱의 조성은 열가소성 범용수지 폐기물의 발생비를 기준(LDPE:HDPE:PP:PS:ABS:PET=1:1:1:1.8:0.1:0.1)으로 일정하게 유지하였다. 또한 도입 반응물의 총질량은 300g으로 모두 일정하게 유지하였으며, 플라스틱의 혼합율은 폐유허활유에 대하여 0 및 40 wt%로 고정시켰으며 전체적인 반응조건은 Table 3과 같다.

우선 반응물을 공급하고 반응기를 조립한 후 고압 질소를 이용하여 반응기의 조립상태를 점검한다. 교반기를 250 rpm으로 회전하면서 반응기의 온도를 250°C까지 상승시킨 후 최초 도달시점을 기준으로 10분을 유지하여 반응기내의 플라스틱이 액상으로 전환되어서 폐유허

Table 3. Reaction conditions in Autoclave.

reaction temp. (°C)	460
reaction time (min)	30
impeller rotating (rpm)	250
feed weight (g)	300
plastic contents (wt.%)	0, 40

활유와 균일혼합이 되도록 유도한다. 반응기의 온도 설정치를 실제 분해 반응온도인 460°C으로 전환하여 반응기를 가열하며 최초 도달시간을 기준으로 30분을 유지한 후 냉각수를 공급함으로써 반응기를 급냉시켜 반응이 종결되도록 한다. 한편 본 논문에서는 나타내지 않았지만 autoclave를 통한 가열시스템의 경우, 통상적으로 반응시간을 정의하는 데 어려움이 있다. 그 이유는 실제 반응온도(460°C)까지의 느린 가열 및 냉각에 따른 시간 지연에 따른 부반응 효과가 존재하기 때문이며 이러한 현상은 반응시간과 반응온도 혹은 압력변화 특성곡선으로부터 유추할 수 있다. 따라서 각 실험조건에 따른 반응기의 가열 특성을 동일하게 유지하기 위하여 온도 조절기의 PID값과 교반기의 회전수를 동일하게 유지하였다. 반응 완료후 상온으로 냉각하고 생성된 가스성분의 전체 부피는 건식 가스 적산계(dry gas meter)를 이용하여 측정하며, 분석용으로 일부의 가스시료를 채취하였다. 또한 액상의 무게를 측정하여 오일성분의 수율을 결정하였다.

2-3-4. 분석

가. 탄화수소기체분석

가스 크로마토그래피(HP 5890 series II)을 사용하여 분석하였다. 이때 가스 크로마토그래피의 분석조건은 Table 4에 나타낸 바와 같다. 분석전에 헬륨을 20 ml/min으로 공급하면서 오븐의 온도를 300°C로 48시간 유지하여 알루미늄에 흡착된 불순물의 제거와 함께 충분히 활성화하였으며 기체시료의 분석은 3회 실시하여 평균값과 가장 큰 차이를 보이는 값을 제외한 두 가지를 평균하여 분석치로 취하였다. 시료 기체는 매회 0.2 ml를 주입하며, 시료의 정성(retention time)과 정량은 Alltech사의 표준가스를 사용하여 수행하였다. 표준가스는 질소중에 methane, ethane, propane, n-butane, n-pentane, n-hexane이 각각 1000±5 ppm로 혼합되었다. 분석결과, 각 성분들의 체류시간에 따른 탄화수소의 성분농도 및 응답 면적을 구하여 각 기체의 보정인자를 결정함으로써 정량분석하였다

나. 오일분석

1) 압력여과

반응생성물 중의 오일수율을 측정하기 위해 n-hexane을 추출용매로 사용하여 추출하였으며 추출장치는 Millipore 회사제품의 압력여과장치(Cat. No.: YT30 142 HW)로서 필터직경이 142 mm이고 기공직경은 0.45 micron이었으며 추출과정의 구체적인 절차와 방법은 이미 언급되어 있으며¹³⁾ 오일수율의 계산기준은 다음과 같다.

$$\text{오일수율} = \frac{(\text{폐유} + \text{플라스틱의 무게}) - (\text{실제 불용분의 무게})}{(\text{폐유} + \text{플라스틱의 무게})} \times 100$$

참고로 우선 반응물질로 도입되는 폐유허활유 자체를 n-hexane을 용매로 하여 압력 여과한 결과 98%가 용해되어 추출되었다. 한편 폐유허활유만을 반응시킨 후 압력 여과를 행한 경우에도 동일한 결과를 나타내었다. 이는 8g의 폐유허활유에 0.16g의 고형물질이 당초에 존재함을 의미한다. 따라서 전체 불용분의 무게에서 폐유허활유 자체에 존재하는 고유불용분의 무게를 뺀 값을 실제 불용분의 무게로 취하였다.

2) SIMDIS

열분해 반응시 생성된 오일성분과 최종 제품의 탄소수 분포는 비등점 분포를 이용하여 결정하였으며, 이는 HP 5890 GC를 이용하였으며 ASTM D2887방법에 따른 모사증류하여 끓는점의 분포를 측정한 다음 HP사에서 제공하는 탄소수와 비등점간의 자료를 이용하여 오일성분의 탄소수 분포를 결정하였다. 이 때 분석시료인 탄화수소는 CS2 용매에 5%가 함유되도록 희석하였으며 GC의 오염을 방지할 수 있도록 필터(0.46 μm, membrane)를 이용하여 입자상 물질을 제거한 후 시료용기에 1 ml를 채운 후에 밀봉하여 준비하였다. GC의 분리칼럼은 직경이 0.53 mm, 길이 7.5m의 HP-1 capillary column을 사용하였다. 분석시 가스 크로마토그래피의 조건은 Table 5와 같다.

Table 4. Conditions of gas chromatography.

detector	FID/275°C	
column	activated alumina(60/80mesh), 5', 1/8"	
injector	150°C	
carrier gas	He 20 ml/min	
oven temp. programming	initial	100°C
	rate	7°C/min
	final	300°C

Table 5. Conditions of gas chromatography for SIMDIS.

detector	FID/375°C	
column	7.5m, 0.53 mm ID, 2.65 μm HP-1	
injector	initial	100°C
	rate	70°C/min
	final	350°C
carrier	He 19 ml/min	
oven temp. programming	initial	35°C
	rate	10°C/min
	final	350°C

3) 진공증류

본 감압증류법은 ASTM D-1160에 근거한 감압 하에서 석유생성물의 표준증류법으로서 오일성분이 2 torr, 252°C(상압하에서는 454°C에 해당함) 이하에서 증류되는 증류유의 분율을 결정하기 위하여 이용하였다.

다. 원소 및 발열량 분석

열분해반응에 의하여 생성된 연료유와 폐유허활유의 특성을 파악하기 위하여 발열량, 수소, 탄소, 황, 질소의 함량을 분석하였다. 이때 탄소, 수소, 질소의 함량은 Leco CHN-1000, 황은 Leco SC-432DR 모델 분석기기를 이용하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 미분반응기 열분해반응실험

4-1-1. 각 플라스틱/폐유의 기초 열분해 특성

이미 전술한 바와 같이 단일 플라스틱의 종류 및 플라스틱/폐유허활유의 혼합율에 대한 통계적 실험계획으로서 오각형 회전계획실험을 수행하였으며 이를 통하여 얻어진 실험결과를 Table 6에 정리하였다. 반복 실험점인 중심점(450°C, 30분)에서의 실험자료를 상대 비교해보면 본 실험이 매우 재현성 있게 수행된 것을 일차적으로 확인할 수 있다. 따라서 이들 자료를 토대로 2차

Table 7. Parameter estimation by multiple 2nd order regression.

mixing ratio (plastic:oil)	items	A1	A2	A3	A4	A5	A6
1 : 1	HDPE	91.12	39.72	40.1	-39.09	-59.75	23.52
	LDPE	95.50	16.29	41.63	-22.29	-54.90	7.32
	PP	95.75	-6.06	30.28	60.06	-41.55	23.24
	PS	89.12	-14.79	17.10	6.42	-29.76	23.77
	ABS	83.38	-8.60	-6.07	-1.53	-3.1211	-3.29
	PET	77.12	1.46	35.07	-0.34	-45.10	11.56
2 : 3	HDPE	90.87	33.46	41.10	-34.59	-64.45	24.79
	LDPE	94.99	10.00	37.64	-16.50	-53.09	13.42
	PP	95.50	-5.90	23.56	0.65	-33.84	11.78
	PS	88.62	-11.57	5.27	2.20	-15.35	8.88
	ABS	82.12	-10.21	-8.54	-2.40	-1.64	-6.36
	PET	78.25	1.21	10.13	-9.71	-17.08	-13.22
1 : 2	HDPE	90.37	28.65	41.65	-36.03	-61.54	3.13
	LDPE	90.16	13.40	41.31	-20.23	-52.75	-12.34
	PP	92.33	-9.54	15.86	2.53	-41.60	-1.41
	PS	81.99	-15.51	9.86	7.84	-18.38	15.70
	ABS	82.33	-12.28	-5.31	-1.04	-7.48	-0.95
	PET	76.50	-3.87	20.17	-4.95	-36.30	-0.63

Table 6. 미분반응기 실험결과(오일수율).

Plastic 혼합율		반응조건						
		450°C 30min	480°C 30min	459°C 58min	426°C 48min	426°C 12min	459°C 2min	450°C 30min
HDPE	1:1	92.25	91.75	91.25	25.50	-7.25	-20.00	90.00
	2:3	90.25	89.75	86.00	31.25	6.50	-6.75	91.50
	1:2	90.67	83.00	80.67	45.33	-0.67	-4.00	90.00
LDPE	1:1	95.00	89.50	90.50	69.75	24.75	7.00	96.00
	2:3	93.75	88.50	88.25	73.50	42.00	8.75	96.25
	1:2	90.33	83.33	80.33	78.00	17.67	9.00	90.00
PP	1:1	95.75	95.75	92.50	97.00	83.50	21.25	95.75
	2:3	95.75	90.25	89.00	97.25	80.75	37.25	95.25
	1:2	93.00	85.33	66.67	97.33	77.33	37.33	91.67
PS	1:1	89.00	80.75	81.50	93.75	96.25	35.00	89.25
	2:3	88.00	79.25	79.00	93.00	95.25	63.75	89.25
	1:2	83.33	74.33	75.33	91.67	95.00	47.33	80.67
PET	1:1	78.00	78.25	73.50	75.25	45.50	분석 불능	76.25
	2:3	77.00	69.75	68.00	77.25	52.75	56.50	79.50
	1:2	76.67	67.67	61.00	76.00	51.67	23.00	76.33
ABS	1:1	83.00	73.25	71.00	86.25	90.25	84.50	83.75
	2:3	82.00	69.50	67.25	86.25	90.25	87.25	82.25
	1:2	81.67	69.00	66.33	86.33	91.67	77.00	83.00

회귀모델에 적용시켰을 때 계산된 각 parameter의 값을 Table 7에 정리하였다.

본 연구에서는 응답표면이 곡면으로 나타날 것으로 판단되어 2차 중회귀모형을 도입하였다. 도입된 회귀모형은 $Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_1^2 + a_4X_2^2 + a_5X_1X_2$ [여기서, $X_1 = (T-450^\circ\text{C})/30$, $X_2 = (t-30\text{min})/30$, $Y = \text{오일수율, wt\%}$]이며 2차 회귀모형의 변수가 되는 반응온도와 체류시간

에 따른 오일수율을 고찰하였으며 이 결과를 바탕으로 최적반응조건을 결정하고 기대되는 오일수율을 제시하였다.

한편 위에서 적합된 각 회귀방정식의 정도(precision)가 어느 정도 좋은가를 확인하기 위하여 분산분석(analysis of variance)을 행하였으며 이를 Table 8에 정리하여 나타내었다. 이 분산분석표에서 보듯이 신뢰도 90~95% 사이에서 오일수율의 총변동이 설명되고 있음을 알 수 있다. 결국 적용된 회귀방정식은 이러한 신뢰구간에서 독립변수(반응온도, 반응체류시간)와 종속변수(오일수율)간의 관계를 설명하는데 매우 좋은 정보를 제공하고 있다고 할 수 있다.

참고적으로 HDPE 경우에 있어서 플라스틱/페유의 혼합비율에 따른 오일수율의 contour diagram에 대하여 Fig. 1에 나타내었다.

우선 통계적 실험 결과를 기초로하여 각 플라스틱의 반응조건에 따른 오일수율 변화특성을 살펴보면 플라스틱/페유 혼합율의 혼합율에 관계없이 HDPE, LDPE는 반응표면 모형의 중심점(450°C, 30분)에서 가장 높은 수율을 나타낼 수 있고 반응온도(426°C)가 너무 낮거나, 반응온도가 높아도 반응체류시간이 너무 짧을 경우(459°C, 2분)에는 매우 낮은 오일 수율을 보여주며 특히

Table 8. Analyses of Variances.

		factor	S	ϕ	V	Fo*	F(0.05)	R ²
HDPE	1:1	regression	15834	5	3166	244	230	0.9991
		error	12.975	1	12.975			
	2:3	regression	11469	5	2293	1540	230	0.9998
		error	1.488	1	1.488			
	1:2	regression	10613	5	2122	2279	230	0.9999
		error	0.9311	1	0.9311			
LDPE	1:1	regression	8073	5	1614	3229	230	0.9999
		error	0.5	1	0.5			
	2:3	regression	6472	5	1294	414	230	0.9995
		error	3.12	1	3.12			
	1:2	regression	7376	5	1475	2562	230	0.9999
		error	0.5758	1	0.5758			
PP	1:1	regression	4587	5	917			1
		error	0	1				
	2:3	regression	2699	5	539	4318	230	0.9999
		error	0.125	1	0.125			
	1:2	regression	2620	5	524	865	230	0.9997
		error	0.6053	1	0.6053			
PS	1:1	regression	2642	5	528	2669	230	0.9999
		error	0.1980	1	0.1980			
	2:3	regression	708	5	141	206	57.2	0.9990
		error	0.6873	1	0.6873			
	1:2	regression	1468	5	293	83	57.2	0.9975
		error	3.5378	1	3.5378			

Table 8. Continued.

		factor	S	ϕ	V	Fo*	F(0.05)	R ²
PET	1:1	regression	5138	5	1027	850	230	0.9997
		error	1.208	1	1.208			
	2:3	regression	60	5	132	42	57.2	0.9952
		error	3.12	1	3.12			
	1:2	regression	2276	5	455	7878	5764	0.9999
		error	0.0578	1	0.0578			
ABS	1:1	regression	293	5	58	236	230	0.9991
		error	0.2480	1	0.2480			
	2:3	regression	475	5	95	41853	5764	0.9999
		error	0.002	1	0.002			
	1:2	regression	500	5	100	105	57.2	0.9981
		error	0.9454	1	0.9454			

statistical nomenclatures: S(variance), ϕ (degree of freedom), V(mean square), Fo*(VR/VE), VR(regression mean square), VE(residual mean square), F(critical value in F-test)

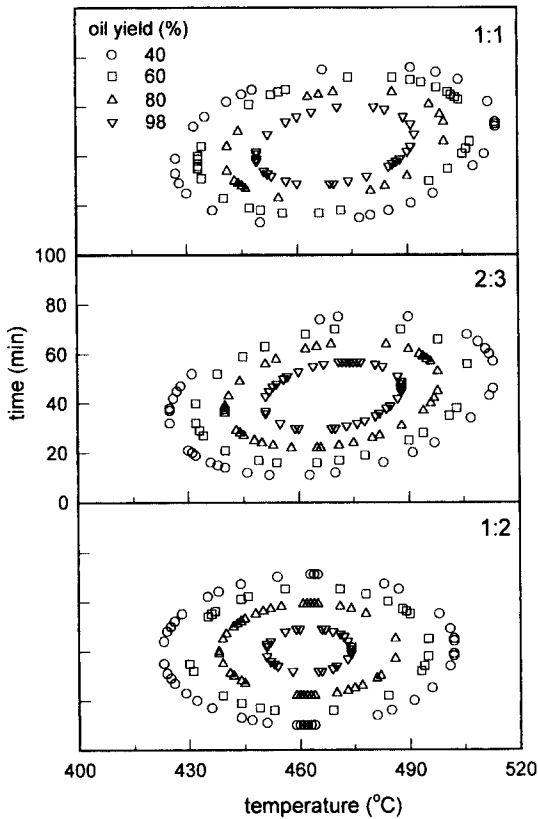


Fig. 1. Oil yield contour of HDPE with the ratio of plastic to waste oil.

반응온도와 체류시간이 모두 낮은 경우(426°C, 12분)에는 오히려 음의 수율을 나타내는데 이는 반응초기에 있어서 일차적으로 플라스틱과 폐윤활유의 재결합(adduction) 반응이 진행되며 이후에 반응이 진행됨에 따라 분해반응이 서서히 진행되어서 양의 수율로 회복됨을 반응조건(426°C, 48분)에 있어서 오일수율을 보면 짐작할 수 있다. 결국 분해반응 활성화에너지가 상대적으로 높으며 반응속도 역시 빠르지 않으므로 비교적 고온 및 긴 체류시간을 요한다고 볼 수 있다.

PP의 경우는 중심점(450°C, 30분)에서 뿐만 아니라 (426°C, 48분)의 반응조건에서도 상당히 높은 수율을 보여 특히 (426°C, 12분)의 낮은 반응조건에서도 약 80% 정도의 수율을 나타낸다. 반면에 반응온도가 과도하게 높거나(480°C, 30분) 고온에서 체류시간이 길어질 경우(459°C, 58분)에는 오히려 수율이 낮아지는데 이는 과도한 분해반응에 비례하여 생성되는 고체상 코크 성분 및 기체상 탄화수소의 과다생성에 기인하는 것으로 유추할 수 있으며 PE에 비해서 상대적으로 온화한 반응조건을 필요로 함을 알 수 있다.

반면 PS와 ABS는 비교적 반응온도와 반응체류시간이 짧은 반응조건(426°C, 12분)에서 가장 높은 오일 수율을 보이며 반응온도(459°C, 480°C)가 과도하게 높게 되면 오히려 수율이 낮아짐이 관찰된다. 이는 분해반응속도가 타플라ستيك에 비하여 상대적으로 빠름과 동시에 기본적으로 반응온도가 적정온도 이상으로 올라가게 될 경우, 과도분해에 의하여 필연적으로 생성되는 코우크 성분의 과다생성에 따라서 오히려 전체적인 오일수율은 상대적으로 낮아지기 때문에 판단되며 타플라ستيك에 비해 좀더 온화한 조건에서의 열분해가 적합함을 알 수 있다.

PET의 경우, 중심점(450°C, 30분)에서 가장 높은 오일수율을 나타내지만 주어진 반응실험조건에서 실험 조사된 열가소성수지 가운데 가장 낮은 수치인 80% 미만의 오일 수율을 나타낸다. 이는 단적으로 가장 낮은 분해율로서 난분해성 열가소성수지임을 의미한다. 그런데 PET 수지는 축합반응에 의한 열가소성 수지로서 열분해를 통한 PET의 재활용은 그리 효과적이지 않을 것으로 보인다. PET는 반응 도중의 아직 열가소성이 남은 prepolymer를 원료로 해서 이것이 성형되면서 가열되어 축합반응을 일으키게 하고 가교결합(cross linkage)에 의한 삼차원적인 망상구조를 갖게 된다. 이런 가교결합형 고분자(crosslinked polymer)는 용매에 팽윤될 뿐이고 잘 녹지 않으며 열을 가할 경우 다시 축중합됨으로서 경화되는 성질을 갖는다¹⁴⁾. 따라서 PET의 열분해는 반응 도중 축중합 반응을 억제하고 분해반응을 유도하는 것이 중요한 데, 실제 PET와 같은 난분해성 열가소성수지의 재활용에 수소를 공급하는 hydrocracking의 형태가 취해지는 경우도 있다¹⁵⁾. 그러므로 실제 실험과정에서 혼합물 1:1의 반응조건하에서 반응시간이 짧을 경우 생성물을 취할 수 없을 정도로 PET가 경화되는 것은 폐윤활유가 플라스틱의 팽윤제(swelling solvent)로만 작용했을 뿐 충분한 분산매체 및 수소공여체로 작용하지 못한 것으로 생각할 수 있다. 반면 PET에 대한 폐윤활유의 혼합비율이 높아지면서 반응생성물의 오일분석이 가능한 것은 폐윤활유가 PET의 축중합을 막고 일차 분해물질의 분산매체로 작용한 것으로 유추할 수 있다.

결국 플라스틱/폐윤활유의 혼합율에 따른 최대오일수율을 나타내는 반응조건은 각각의 플라스틱 종류에 따라서 일단은 실험영역내에서 높은 수율을 나타내는 반응점 주위에 위치할 것으로 판단되며 이는 이미 전술한 바와 같은 다중회기분석을 통한 최적반응조건 추적을 통하여 구명할 수 있으며 이에 대하여 구체적으로 다음에서 기술하였다.

4-1-2. 각 플라스틱의 최적 열분해 반응조건

4-1-1절에서 완성된 2차 회귀방정식을 이용하여 플라

스틱/폐윤활유의 혼합율에 따라 각 종류별 플라스틱에 대해 서로 다른 3개의 오일 수율에 관한 등고선도(contour digram)를 얻을 수 있다. 결국 총 18개의 등고선도가 얻어지며 대표적으로 HDPE/폐윤활유의 혼합율에 따른 등고선도를 Figure 4에 나타내었다. 본 등고선도를 보면 98%의 오일수율을 보이는 여러 점들을 발견할 수 있는데 실제 열분해반응에서 공정운전시 기술적으로 조절 가능한 변수범위(430~460°C, 30 min 이하)에 제한조건을 두고 최적점을 찾아내었다.

이상의 결과로부터 제한반응조건하에서 각각의 플라스틱/폐윤활유 혼합율에 따른 최적반응조건과 이때에 기대되는 최대오일수율을 Table 9에 정리하여 나타내었다. 이 표에서 볼 수 있듯이 페플라스틱 전체 발생량의 약 40%를 차지하는 PE의 경우 제한조건(430°C < 반응온도 < 460°C, 체류시간 < 30분)에서 최대의 오일수율을

주는 반응조건은(460°C, 30분)으로 나타나며, 이때 기대되는 오일수율은 혼합율에 따라서 약간의 차이가 있지만 거의 95% 이상 100%에 이르게 됨을 보여주고 있다.

PP의 경우는 반응온도가 약간 PE에 비하여 상대적으로 낮은(430°C, 30분)에서 최적조건을 보이며 이때의 수율은 혼합율에 관계없이 거의 100%에 이르게 된다. 이는 이미 언급한 바와 같이 PE에 비하여 분해반응속도가 상대적으로 높음을 간접적으로 시사한다.

PS 역시 혼합율에 따라 약간의 오일수율 차이가 있으나(430°C~432°C, 28~30분)의 반응조건에서 최적조건을 나타내며 이때의 수율은 거의 100%에 달함을 보여줌으로써 PP와 유사한 분해특성을 보인다.

ABS수지도 PP 및 PS수지와 마찬가지로 최적반응온도가 PE에 비하여 상대적으로 낮은 430°C를 필요로 하지만 최적반응시간은 혼합율에 따라서 2~21분을 필요로 하며 이때의 수율은 약 90% 정도가 된다.

PET의 경우 혼합율에 따른 어떠한 최적조건에서도 80% 미만의 오일 수율을 나타냄으로서 분해도가 타플라스틱에 비하여 상대적으로 낮음을 보여준다.

결국, 본 연구에 사용된 5대 범용수지와 PET는 개별적 열분해반응의 최적조건들이 모두 제한반응조건(430°C < 반응온도 < 460°C, 체류시간 < 30분) 범위 내에 존재함을 보여주며 특히 발생량측면에서 볼 때 PP 및 PS의 양의 합이 전체발생량의 약 53% 정도가 되며 PE는 약 40%로서 이들의 합이 발생량의 대부분을 차지하므로 이들을 대상으로 혼합플라스틱의 최적반응조건을 설정하고자 하였다⁹⁾. 우선 최적반응조건을(460°C, 30분, PE)와 (430°C, 30분, PP와 PS)의 두 가지 가운데 어느 경우를 취할 것인가를 놓고 고려해볼 때 후자를 설정하게 될 경우, PE는 약 30~40%의 낮은 오일수율을 나타내는 반면 전자를 설정할 경우에는 PP와 PS는 최적수율보다는 약간 낮아지지만 80~95%의 높은 오일수율을 나타내므로 전자를 취하는 것이 타당하다고 생각되었다. 따라서 실제 발생량을 기준으로 한 혼합플라스틱의 최적반응조건을(460°C, 30분)으로 설정하여 Autoclave를 이용한 반응실험을 추가적으로 수행하였다.

Table 9. Optimum oil yield.

반응조건		temp.(°C)	reaction time(min)	oil yield (%)
혼합율				
HDPE	1:1	460 (430)	30	99.5 43
	2:3	460	30	98.1
	1:2	460	30	95.6
LDPE	1:1	460 (430)	30	98.6 (53.5)
	2:3	460	30	96.5
	1:2	460	30	92.5
PP	1:1	430 (460)	30	99.9 (94.4)
	2:3	430 (460)	30	99.7 (93.6)
	1:2	430 (460)	30	99.8 (89.3)
PS	1:1	432 (460)	28 (30)	100 (84.9)
	2:3	430 (460)	29 (30)	97.3 (85.0)
	1:2	430 (460)	30	95.8 (77.7)
PET	1:1	460	30	77.6
	2:3	452 (460)	30	78.2 (78.0)
	1:2	438 (460)	30	77.2 (74.6)
ABS	1:1	430 (460)	11 (30)	89.3 (80.3)
	2:3	430 (460)	2 (30)	90.4 (78.0)
	1:2	430 (460)	21 (30)	90.7 (78.1)

4-2. Autoclave 열분해반응

전술한 바와 같이 미분반응기를 이용하여 각 단일플라스틱(HDPE, LDPE, PP, PS, PET, ABS) 열분해 특성을 고찰한 결과 혼합플라스틱의 경우 최적 반응조건은(460°C, 30분)이 적절함을 알 수 있었다. 따라서 이 반응조건에서 혼합플라스틱의 페유에 대한 혼합율을 0 및 40%로 설정하여 Autoclave 열분해 반응실험을 수행하였으며 생성물 분포결과를 Table 10에 정리하여 나타내었다. 이 표에서 보듯이 페유자체는 탄화수소기체(6.2

Table 10. Results of thermal cracking of waste oil and blends containing waste oil and mixed plastics at 460°C, 30 min.

mixed plastics in waste motor oil, wt%	0	40
hydrocarbon gas yields, wt%	6.2	5
C ₁ (methane)	0.7	0.6
C ₂ (ethane, ethylene, acetylene)	1.1	1.3
C ₃ (propane, propylene)	1.9	1.4
C ₄ (n-, iso-butane, butene, butadiene)	1.4	0.9
C ₅ (n-, iso-pentane, C ₅ isomers)	0.7	0.5
C _{6,7} (n-hexane, C _{6,7} isomers)	0.4	0.2
gasoline	15.3	26.2
kerosene	14.5	15.3
diesel	21.7	20.8
heavy oil	18.6	18.3
coke	23.6	14.4

wt%), 경질유(51.5 wt%), 중질유(18.6 wt%), 그리고 나머지 코우크(23.6 wt%)로 전환되었으며 동일한 반응 조건 하에서 혼합플라스틱을 폐유에 대하여 40 wt% 첨가한 경우에 있어서 각 성분의 구성은 5, 62.3, 18.3, 14.4 wt%이었다. 즉 플라스틱을 폐유에 혼합함으로써 경질유분의 수율이 상대적으로 증가한 반면에 코우크성분의 양은 오히려 줄어들음을 보인다. 이는 플라스틱 혼합율이 40%이므로 60%의 폐유로부터 생성될 수 있는 코우크의 양은 23.6 wt% x 0.6=14.2 wt%가 된다. 따라서 코우크는 주어진 반응조건 하에서 거의가 폐유로부터 생성되며 플라스틱으로부터 생성되는 것은 거의 없다고 해석할 수 있다.

4-2-1. 탄화수소기체 분석

열분해 반응시 생성된 탄화수소기체 성분을 분석한 결과는 Figure 2와 같으며 각 성분의 검출시간에 따른 탄화수소의 구성성분을 Table 11에 나타내었다. 폐플라스틱 함량에 관계없이 C₁-C₇ 범위의 올레핀과 파라핀의 기체탄화수소가 생성되었으며 주성분은 C₂-C₄ 이었다.

4-2-2. 오일성분 분석

각 반응조건에 따른 열분해 정도를 파악하고자 생성된 오일의 탄소수분포를 SIMDIS를 통하여 모사 증류하였다. 또한 초기반응물인 폐유 또한 분석하여 초기 반응물의 상태와 비교함으로써 폐플라스틱의 함량에 따른 오일성상의 변화를 비교하였으며 그 결과는 Figure 3에 나타낸 바와 같다. 먼저 폐유의 탄소수 분포를 보면 탄소수 20개 이하인 탄화수소 성분들 또한 소량이 존재하나 대부분 탄소수 25~35의 범위이며 평균적으로 탄소수 30개로 구성된 중질유분에 해당함을 알 수 있다. 폐유만을 단독 열분해하였을 때 탄소수 6~40개에 해당되

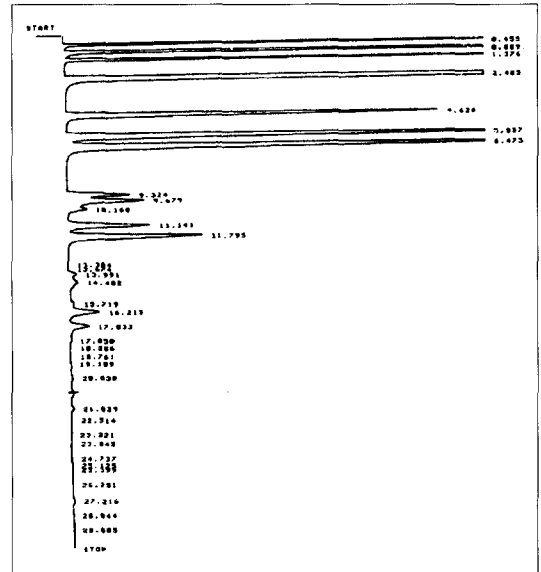


Fig. 2. Retention time distribution of standard gas.

Table 11. Identification of peaks.

retention time (min)	components
0.449	methane
0.882	ethane
1.354	ethylene
2.362	propane
4.526	propylene
5.802	iso-butane
6.427	n-butane
9.206	acetylene
9.533	butene
10.041	butadiene
11.077	iso-pentane
11.715	n-pentane
16.968	n-hexane

는 혼합물로 변화되었으며 전체오일을 성분별로 구분하였을 때 가솔린, 등유, 경유, 중질유의 비율은 21.8, 20.7, 31.0, 26.5 wt%이었으며 플라스틱을 폐유에 대하여 40 wt% 혼합하여 열분해할 경우에는 32.5, 19.0, 25.8, 22.7 wt%로 나타났다. 결국 플라스틱을 폐유에 혼합하여 처리함으로써 전체 경질유분의 수율이 약간(4% 정도) 증가함과 동시에 가솔린 유분의 선택도가 약 10% 이상 높아지는 반면에 중질유분의 상대분율이 낮아지는 경향을 보였다. 그리고 Figure 3에 있어서 참고적으로 polystyrene(PS)을 폐유와 동시에 열분해하였을 경우에 오일의 조성을 살펴보면 약 72% 이상이 가솔린 성분으

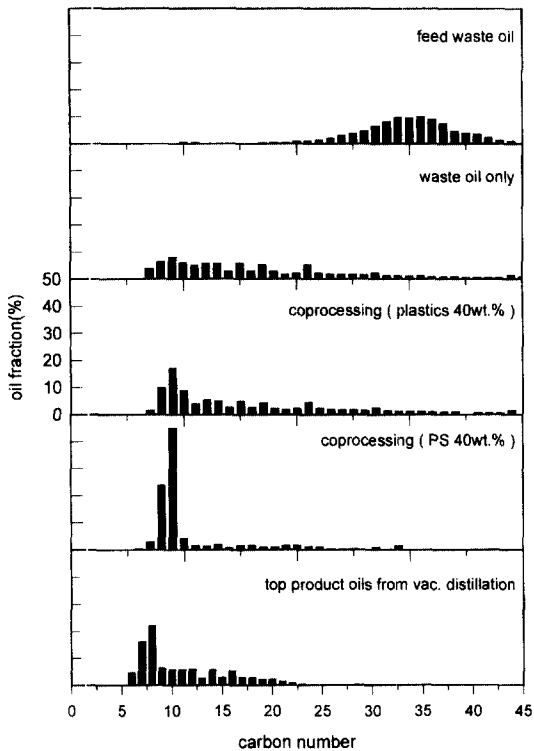


Fig. 3. Carbon number distribution of the waste lube-oil feed and pyrolysed oil in an Autoclave reactor.

로 전환됨을 알 수 있는데 이는 PS가 쉽게 분해되어서 저분자량의 가솔린으로 전환됨을 의미한다¹⁶⁾. 실제로 혼합플라스틱의 조성은 발생기 기준으로 폴리스타이렌이 36 wt%가 포함되어 있으며 폴리스타이렌의 열분해 주 생성물은: 벤젠, 톨루엔, 스타이렌모노머의 가솔린성분이 주로 차지하는 것으로 알려져 있다^{16,17)}. 따라서 플라스틱 첨가에 따른 가솔린 성분의 증가는 주로 PS의 분해에 기인하는 것으로 유추할 수 있다.

4-2-3. 진공증류

반응물인 폐유자체와 각 반응조건에 따라서 열분해된 열분해유들을 252°C, 2 torr(상압에서는 454°C 해당)에서 실제 진공 증류한 결과 Table 12에 나타낸 바와 같다. 반응물인 폐유자체는 탑상부 제품으로 겨우 5 wt%를 얻을 수 있었다. 즉 폐유허유 자체는 대부분 중질 탄화수소로 구성되어 있으므로 단순물리증류에 의하여 회수 분리가 어려움을 의미한다. 폐유자체 및 폐유/플라스틱혼합열분해유의 경우 탑상부 제품으로 모두 75 wt%를 얻을 수 있었다. 이때 얻어진 탄소수의 분포를 모사 증류하여 확인하였다. 대표적인 결과로서 이미 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 탄소수가 6~24로서, 경유분 이상인 고급연료유가 96.5% 함유된 탄화수소의 혼합물로 분리

Table 12. Results of vacuum distillation.

	bottom product (wt.%)	top product (wt.%)
waste lubricant oil	94.9	5.0
plastic contents: 0 wt%	24.4	75.6
plastic contents: 40 wt%	25.5	74.5

Table 13. Elemental analyses and heating values of product oils.

	H/C ratio	elements (wt.%)				heating value (cal/g)
		C	H	N	S	
feed waste oil	1.84	82.75	12.67	0.18	0.41	10,660
product oils plastic contents: 0 wt%	1.64	86.10	11.76	0.06	0.10	10,500
product oils plastic contents: 40 wt%	1.58	86.19	11.36	0.08	0.04	10,370

할 수 있었다. 이상의 결과는 연속 공정시 진공평형증류를 이용하여 고급연료유로 손쉽게 분리가능한 특성을 지니고 있음을 의미한다.

4-2-4. 원소 및 발열량 분석

국내에서 발생하는 폐유에 포함된 황의 농도는 1,300~12,000 ppm으로 평균적으로 6650 ppm, 질소의 농도는 300~6,000 ppm 평균 3150 ppm이다¹⁾. 본 연구에서 사용한 폐유중에 함유된 황과 질소의 함량은 Table 13에 나타낸 바와 같이 질소 1800 ppm, 황 4100 ppm 이 포함된 것으로 나타났다. 이들은 윤활유의 제조시 혼합되는 첨가제 성분에 포함된 것이며 특히 황성분의 경우 열분해정제연료유의 국내규제수준인 3,000 ppm 이하로 제거되어야 한다.

실험결과, 폐유만을 열분해 한 경우, 질소와 황의 농도는 각기 600, 1,000 ppm으로 감소되었으며 폐유/플라스틱혼합열분해유는 각기 800 및 400 ppm으로서 국내 규제치를 훨씬 밑도는 것으로 나타난다. 따라서 별도의 수소화처리 공정이 없어도 제조된 열분해유 중의 질소와 황성분의 함량을 매우 낮게 유지할 수 있을 것으로 판단되며 더욱이 페플라스틱의 함량을 증가시킴에 따라서 황의 농도는 더욱 감소될 것으로 판단된다. 그러나 이 경우 질소 및 황성분은 분해되어서 비응축성 가스로 배출되므로 환경보전 측면에서 반드시 무독화 처리되어야 한다.

열분해유의 수소/탄소비는 폐유자체(1.84)에 비하여 약간 낮은 수치(1.64~1.58)를 보이며 이는 열분해 과정에서 기체(C₁-C₃)로 전환되는 파라핀 계열의 탄화수소에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 그리고 생성유분 중에는 올레핀 함량의 증가 또는 이성화에 의한 사슬형 탄화수소의 생성을 유추할 수 있지만 열분해반응 시에는 이성화

반응은 진행되지 않으므로" 다중결합을 형성하여 수소의 부족분을 채우기 위하여 올레핀이 생성된 것으로 볼 수 있다. 이때의 발열량은 폐유/폐플라스틱 혼합물에 따라서 폐유자체(10,600 cal/g)보다는 약간 낮은 수치인 10,500~10,370 cal/g 정도로 나타나며 전반적으로 열분해 정제연료유로서 사용적합성을 지니고 있다고 할 수 있다.

5. 결 론

각 플라스틱의 열분해 반응성을 실험조사하기 위하여 회분식 반응시스템 (미분반응기 및 autoclave)에 의한 실험연구를 수행하였으며 도출된 결과를 순차적으로 구분하여 요약 정리하면 다음과 같다.

1. 미분반응기 열분해 반응실험

각 열가소성범용수지와 폐유활유와의 혼합율에 따른 최대오일수율을 나타내는 열분해반응조건(반응온도, 반응시간)을 추적하기 위한 통계적 오각형실험계획에 의한 반응실험을 수행한 후 응답표면(response surface)을 회귀분석을 통한 모델식에 의하여 구하였으며 그 적합성은 분산분석을 통하여 확인하였다. 구해진 모델식을 토대로 제한반응조건(430°C < 온도 < 460°C, 반응체류시간 < 30분) 범위내에서 최적반응조건을 추적하고자 하였으며 그 결과를 아래의 표에 요약 정리하였다.

반응조건 종 류	최적반응점		
	온도 (°C)	체류시간 (분)	최적오일수율
HDPE	460	30	96-100
LDPE	460	30	93-99
PP	430	30	100
PS	430	30	96-100
PET	438-460	30	78
ABS	430	11-21	90

결국, 폐플라스틱 발생의 대부분을 차지하는 부가중합수지(addition polymer)인 PE, PP 그리고 PS는 최적반응조건하에서 거의 완전분해되어 오일로 전환됨을 보여 준다. 특히 PP 와 PS는 PE에 비하여 보다 낮은 반응온도에서 최적오일수율을 보이는데 이는 상대적으로 분해 반응속도가 빠름을 의미한다. 한편 축합공중합수지(condensation copolymer)인 PET는 오일수율이 타플라스틱에 비하여 상대적으로 낮은 분해율(80% 미만)을 보이는 난분해성 수지임을 나타내 준다.

2. Autoclave 열분해 반응

Autoclave 열분해 반응실험의 기본적인 목적은 실제 연속공정에 있어서 열분해 반응기모사를 위한 전초단계로서 충분한 시료의 확보를 통하여 생성된 연료유의 체

계적인 분석(원소분석, 진공중류, 비등점분포특성, 기체 분석, 발열량, "API 등)을 수행함으로써 실제 연속공정의 가동 시 예측되는 연료유 수율 및 품질을 모사하기 위함이라 할 수 있다.

반응실험은 혼합플라스틱을 대상으로 하였으며 그 조성은 열가소성 범용수지 폐기물의 발생비를 기준(LDPE:HDPE:PP:PS:ABS:PET=1:1:1:1.8:0.1:0.1)으로 일정하게 유지하였으며 혼합플라스틱과 폐유활유의 혼합율은 40:60이었다.

가. 오일수율은 혼합플라스틱의 첨가에 의하여 70.2%에서 80.6%로 증가하였으며, 특히 휘발유 성상인 탄소수 5~10인 탄화수소분이 증가됨으로써 유분이 고급화되었다. 비등축성 가스는 약 5% 정도가 생성되었으며 주조성은 메탄, 에탄, 프로판으로서 거의 동일한 불수이며 폐플라스틱의 첨가에 따른 조성변화는 거의 없었다.

나. 열분해유를 252°C, 2 torr에서 진공중류시 증기상과 액상의 분리비(y/x)가 3에 이를을 알 수 있었으며 이는 평형플래쉬드럼에 있어서 기/액상평형에 의한 분리시 약 75%의 오일이 경질중류유분(C₂₄ 이하)으로 휘발되어 탑상부로 배출됨을 의미하며 이는 향후 평형중류드럼의 중요한 설계인자가 된다.

다. 1차 열분해유의 품질은 황성분 함량 1,000 ppm 미만(현행 KS-경유대체 연료유 규격기준은 3,000 ppm 임)인 청정연료유가 얻어졌으며 이외에도 국내의 경유대체 정제연료유에 대한 KS 규격을 모두 만족시켰다.

참고문헌

1. 한호섭: "석유와 윤활", 12 (1996, 가을호).
2. Kaminsky, W., Schlesselmann, B. and Simon, C.: "Olefins from Polyolefins and Mixed Plastics by pyrolysis", *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **32**, 19-27 (1995).
3. Ng, S.H., Seoud, H., Stanculescu, M. and Sugimoto, Y.: "Conversion of Polyethylene to Transportation Fuels through Pyrolysis and Catalytic Cracking", *Energy & Fuels*, **9**(5), 735-742 (1995).
4. Ohkita, G., Nishiyama, R., Tochihara, Y., Mizushima, T., Kakuta, N., Morioka, Y., Ueno, A., Namiki, Y., Tanifuji, S., Katoh, H., Sunazuka, H., Nakayama, R. and Kuroyanagi, T.: "Acid Properties of Silica-Alumina Catalysts and Catalytic Degradation of Polyethylene", **32**(12), 3112-3116 (1993).
5. Ng, S. H.: "Conversion of Polyethylene Blended with VGO to Transportation Fuels by Catalytic Cracking", *Energy & Fuels*, **9**(2), 216-224 (1995).
6. Songip, A.R., Masuda, T., Kuwahara, H. and Hashimoto, K.: "Test to Screen Catalysts for Reforming Heavy Oil from Waste Plastics", *Appl. Catal. B*, **2**,

- 153-164 (1993).
7. Songip, A.R., Masuda, T., Kuwahara, H.m. and Hashimoto, K.: "Production of High Quality Gasoline by Catalytic Cracking over Rare-Earth Metal Exchanged Y-Type Zeolite of Heavy Oil from Waste Plastics", *Energy & Fuels*, **8**, 136-140 (1994).
 8. 박성현: "현대실험계획법", 대영사 (1982).
 9. Himmembrau, D.M.: "Strategy for Efficient Experimentation in Process Analysis by Statistical Methods", John Wiley & Sons, Inc. (1969)
 10. Chao, L.L.: "Introduction to Statistics", Brooks/Cole Publishing Co., Monterey, California (1980).
 11. Beheha, R.M., Duran, B.S., and Boullion, T.L., "Statistical Methods for Engineers and Scientists", Marcel Dekker, Inc., New York and Basel (1975).
 12. Guttman, I., Wilks, S.S. and Hunter. J.S.: "Introductory Engineering Statistics", John Wiley & Sons, Inc., (1965).
 13. Utz, B.R., Cugini, A.V. and Frommel, B.: ACS Symposium Series No. 437, *New Catalytic Materials and Techniques*, 1990.
 14. 김재문: "고분자화학", 3rd. ed., 동명사 (1994).
 15. 김영성, 선도원, 이영우, 손재익: "고분자 폐기물의 열분해 처리", *화학공업과 기술*, **11**(4), 22-32 (1993).
 16. Zhang, Z., Hirose, T., Hishio, S., Morioka, Y., Azuma, N. and Ueno, A.: "Chemical Recycling of Waste Polystyrene into Styrene over Solid Acids and Bases", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(12), 4514-4519 (1995).
 17. Kim, G.J., Jo, D.S., Yoon, C.H. and Won, Y.M.: *J. Korean Solid Wastes Eng. Soc.*, **12**(3), 279-287 (1995).