

트윈 오우거 열분해 시스템을 이용한 ASR 내 페플라스틱의 열분해 부산물 특성 연구

김형진^{1,2}, 김종수¹, 김승영¹, 천승규², 정대성³, 정수화^{1*}

¹한국생산기술연구원 저탄소배출제어연구부
31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89
²서울과학기술대학교 에너지화학공학과
01811 서울특별시 노원구 공릉로 232
³현대자동차 친환경소재팀
16082 경기도 의왕시 철도박물관로 37

(2024년 11월 1일 투고; 2024년 11월 13일 수정본 접수; 2024년 11월 14일 채택)

Study of the Pyrolysis Product of Waste Plastic Fractions in ASR using a Twin Auger Pyrolysis System

Hyeong-jin Kim^{1,2}, Jong-su Kim¹, Seung-young Kim¹, Seung-kyu Chun², Dae-Sung Jung³, and Soo-hwa Jeong^{1*}

¹Low-Carbon Emission Control R&D Department, Korea Institute of Industrial Technology
89, Yangdaegiro-gil, Ippang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31056, Republic of Korea
²Department of Energy and Chemical Engineering, Seoul National University of Science & Technology
232, Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Republic of Korea
³sustainable Materials Research Team, Hyundai Motor Company
37, Cheoldobangmulgwan-ro, Uiwang-si, Gyeonggi-do 16082, Republic of Korea

(Received for review November 1, 2024; Revision received November 13, 2024; Accepted November 14, 2024)

요약

본 연구에서는 자동차 파쇄 잔재물(automobile shredder residue, ASR) 중 주로 플라스틱으로 구성된 HCPP (high crystalline polypropylene)를 선별하여 380에서 530 °C 반응온도 범위에서의 열분해 부산물들의 특성을 알아보았다. 트윈 오우거 (twin-auger) 열분해 시스템을 이용하여 열분해를 실시하였으며, 반응온도 변화에 따른 열분해 오일의 수율 및 특성을 관찰하였다. 열분해 오일의 수율은 반응온도 428 °C에서 약 38 wt.%로 가장 높게 나타났다. 생성된 오일의 GC-MS 분석 결과 반응온도가 증가할수록 방향족 화합물 함량은 증가하였다. 주요 방향족 화합물은 벤젠(Benzene), 자일렌(Xylene) 그리고 톨루엔(Toluene)이었으며, 산소 화합물 및 질소 화합물이 다량 검출되었다. GC-MS 분석 결과를 토대로 탄화수소 화합물들을 탄소 수대로 분류하여 나프타 함량을 알아보았다. 열분해 가스와 찌는 각각 GC-TCD/FID 그리고 ICP-OES 분석장비를 이용하여 분석하였다. 열분해 가스는 프로펜 가스의 함량이 가장 높았으며, 온도가 증가할수록 메탄가스의 비율이 증가하였다. 찌의 경우 칼슘과 마그네슘과 같은 알칼리 토금속과 철이 검출되었으며 이러한 금속들이 열분해 오일의 수율에 미치는 영향을 살펴보았다.

주제어 : 자동차, ASR, 페플라스틱, 트윈 오우거, 열분해

Abstract : In this study, the properties of the pyrolysis products of plastics, primarily consisting of sorted high crystalline polypropylene (HCPP) in automobile shredder residue (ASR), at reaction temperatures ranging from 380 to 530 °C were investigated. The pyrolysis was conducted using a twin auger pyrolysis system and the yield and properties of the pyrolysis oil were observed as the reaction temperature changed. The optimal yield of pyrolysis oil was 38 wt% at a reaction temperature of 428 °C. According to the results of the GC-MS analysis, the concentration of aromatic compounds in the pyrolysis oil increased as the reaction temperature increased. The primary compounds were benzene, xylene, and toluene, and oxygen and nitrogen compounds were detected in significant amounts. Based on the results of the GC-MS analysis, the hydrocarbons were sorted by carbon number in order to analyze the naphtha content. The pyrolysis gas and char were analyzed by using GC-TCD/FID and ICP-OES instruments, respectively. The concentration of propene gas was the highest, and as the temperature increased, more methane gas was produced. In the case of the char, alkaline earth metals such as calcium and magnesium, as well as iron, were detected, and the effects of these metals on the pyrolysis oil yield were investigated.

Keywords : Automobile, ASR, Waste plastics, Twin auger, Pyrolysis

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: pysoo80@kitech.re.kr, Tel: +82-10-589-8666, Fax: +82-41-589-8323

<https://doi.org/10.7464/ksct.2024.30.4.322> pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

자동차 시장은 전 세계적으로 2024년 현재 1억 1천 5백만대 판매량을 기록하고 있으며, 매년 지속적으로 증가하는 추세이다. 국내 자동차 시장은 2019년 코로나 팬데믹으로 인해 감소되었던 자동차 생산량이 엔데믹 이후 다시 회복하면서 판매량 또한 2022년 기준 4백만 대를 기록 하고 있다[1]. 자동차 시장이 계속 확장됨에 따라 사용종료 자동차(end of life vehicles, ELV) 또한 매년 증가하고 있다[2]. 국내에서는 2008년부터“전기, 전자제품 및 자동차의 자원순환에 관한 법률”이 시행되고 있다. 2023년 기준 개정된 법령에 따르면, 폐자동차에 관해 재활용을 의무화하고 있다. 폐자동차 재활용은 폐자동차를 파쇄 후 나오는 금속류를 최대한 회수하며, 파쇄잔재물(automobile shredder residue, ASR)로부터 에너지를 회수하도록 강조하고 있다. 그동안의 ASR의 에너지 회수는 열 회수(thermal recovery)를 목적으로 소각 및 매립과정을 통해 처리되어왔다. 매립과정에서 ASR 내 금속 및 토사/dust 등은 환경적으로 문제를 일으키며, ASR을 단순 연소 시 인체에 해로운 독성물질 다환 방향족 화합물(polycyclic aromatics hydrocarbons, PAHs)을 배출하게 된다[3]. 또한, 이러한 방식들은 매립지 부족과 폐기물에 대한 처리 규정 강화에 따른 처리비용 증가 등으로 경제적으로 한계성을 가지고 있어 친환경적인 ASR 처리 공정의 적용이 필요한 실정이다[4]. ASR 중 페플라스틱의 경우 열분해 공정을 통해 오일, 가스 그리고 촉를 부산물로 얻을 수 있다[5]. 장점으로는 생성된 오일로 화석연료를 대체할 수 있고 가스상 물질은 열원 및 열분해 보조 연료로 사용 가능하다는 점이 있다. 고체상 촉의 경우 카본블랙의 대체 물질로 사용 가능하며, 촉에 포함된 금속 무기물들은 화학적 처리를 통해 회수할 수 있다는 장점이 있다.

ASR 내에는 금속, 플라스틱, 고무, 목재, fluff 그리고 우레탄 폼 등 다양한 물질들이 함유되어있다[6]. ASR 열분해에 관한 연구는 ASR 원료 중 유기성 물질과 무기성 물질이 혼합된 상태인 열분해 원료로 수행한 문헌이 대부분이다. Shen 등은 열분해 원료로 무기물 39.8, 유기물 58.2 wt.%가 포함된 ASR을 사용하였으며, 700 ~ 850 °C 반응온도에서 열분해 결과 4 ~ 12 wt.%의 오일을 회수하였다[7]. Notarnicola 등은 ASR 원료 중 플라스틱, 고무, 그리고 우레탄폼 등의 유기물과 무기물 16.4 wt.%를 혼합한 물질을 열분해 시료로 사용하였고 550 °C에서 38 wt.%의 최대 오일 수율을 회수하였다[8]. Anzano 등은 ASR 원료 중 플라스틱 17 wt.%, 섬유질 10 wt.%, 고무 11 wt.%, 미세 입자 45 wt.% 그리고 무기물 3 wt.%가 혼합된 물질을 열분해 원료로 사용하였다[9]. 500 ~ 800 °C 온도 범위에서 열분해를 진행한 결과, 500 °C에서 37 wt.%의 수율로 열분해 오일을 회수하였다. 반면, ASR 원료 중 페플라스틱만 열분해 원료로 사용하여 실험을 진행한 문헌은 많이 보고되어 있지 않다. Kohli 등이 연구한 결과에 따르면, ASR 중 HBP

(hard black plastic), HGP (hard grey plastic), HWP (hard white plastic) 그리고 SBR (soft black rubber)를 사용하여 열분해를 진행하였다[10]. 그들이 실험한 결과에 의하면, 승온속도에 따라 각 시료별 활성화 에너지가 24.98에서 124.94 kJ/mol로 계산되며, 600 °C까지 생성되는 화합물의 성분은 따라 열분해 구간이 두 단계로 분류되었다.

열분해 반응기에는 고정층, 오우거, 유동층, 플라즈마 열분해 반응기, 관 반응기(tubular) 그리고 로터리 킬른 등이 있으며 각 반응기 형태에 따라 다른 특성을 가진다[11]. 그 중 오우거 반응기는 연속식으로 운영이 가능하며 빠르(fast), 중간(intermediate), 그리고 느린(slow) 열분해를 모두 수행이 가능하다는 장점이 존재한다[12]. 또한, 단단하고 질긴 재료도 열분해 생성물로 전환할 수 있으며, 반응기의 크기, 운영 에너지, 그리고 운반가스의 제약이 적어 실용적인 강점이 있다[13]. 트윈 오우거 반응기는 단일 오우거 반응기에 비하여 반응기에 하나의 스크류가 추가된 형태이며, 장점이 향상된 반응기이다. 두 개의 스크류는 맞물리며 원료에 지속적인 흔들림/떨림을 유도하여 축적물이나 막힘이 생기지 않도록 한다[14]. 더불어, 단일 오우거 반응기에 비하여 원료 처리용량이 증가하여 많은 양의 시료 열분해를 가능하게 해준다.

본 연구에서는 벤치 규모의 트윈 오우거 반응기와 촉 제거 시스템이 적용된 열분해 설비에서 ASR 내 페플라스틱만을 열분해 원료로 사용하여 열분해 실험을 진행하였다. 실험 변수로 반응온도에 따른 열분해 오일의 특성을 관찰하였다. 생성된 열분해 오일의 특성 분석을 통하여 석유 화학 공정 투입에 대한 적용 가능성을 알아보았다. 또한 부산물로 생산된 열분해 촉의 특성 분석을 통하여 활용 가능성을 살펴보았다.

2. 실험 방법

2.1 시료의 특성

ASR과 HCPP (high crystalline polypropylene) 원료는 각각 현대 자동차와 SK 지오센트릭으로부터 제공받았다. ASR 원료에는 스펀지, 직물, 플라스틱, 금속 그리고 고무 등 다양한 재료가 포함되어 있어 플라스틱만 골라 선별하였다. 또한, 육



Figure 1. Pictures of raw ASR fluff (left) and sorted HCPP from ASR (right).

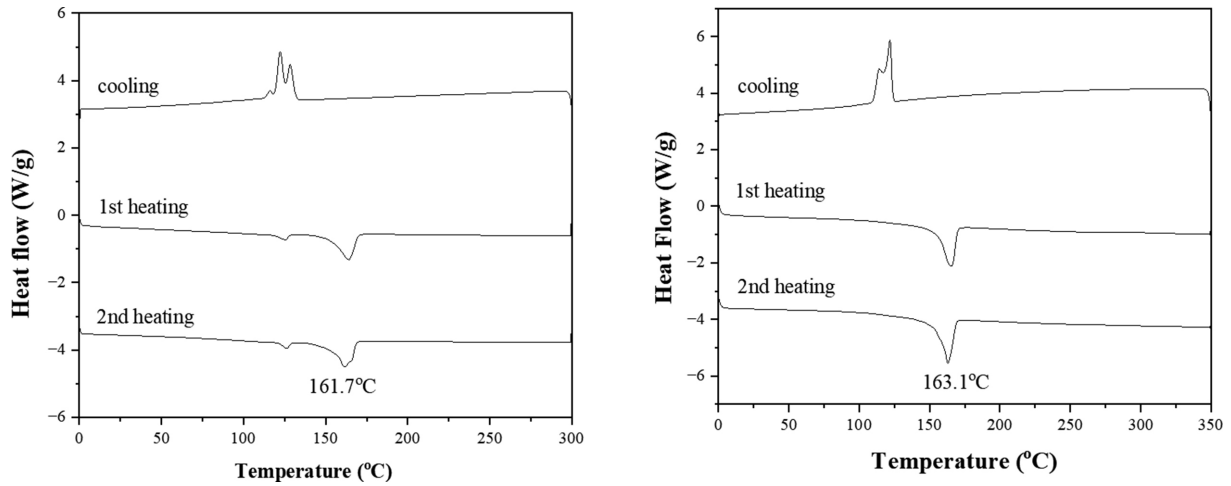


Figure 2. DSC curves (the left side is sorted plastic from ASR, and the right one is virgin HCPPP).

Table 1. Main properties of the feedstock

Proximate analysis ^{ar}	Contents (wt.%)	Ultimate analysis ^c	Contents (wt.%)
Volatile matter	89.5	C	75.5
Fixed carbon ^b	0.1	H	11.7
Ash	10.2	N	1.6
Moisture	0.2	S	0.04
		O ^b	0.9
Metal Contents (wt.%)			
Fe	0.07	Si	0.6
Mg	0.02	Ca	0.4

^{ar}as received basis; ^bby difference; ^cdry ash free basis

안으로 보았을 때 선별된 플라스틱 중 가장 많이 구성되어 있는 재료의 플라스틱을 열분해 시료로 최종 선별하였으며 사진을 Figure 1에 나타내었다. 이 플라스틱에 대한 정확한 특성을 파악하기 위해 DSC (differential scanning calorimetry) 분석을 진행하였고 신재 HCPPP와 비교한 분석 결과를 Figure 2에 나타내었다. 분류된 플라스틱의 분석 결과는 2nd heating에서 동일한 녹는점을 보였고 cooling에서 어는점이 동일하며, 갈라짐 형태가 유사하였다. 따라서, 분류된 플라스틱의 구성 성분 대부분이 HCPPP라 판단하였다. 이후 ASR 원료는 플라스틱의 강도와 두께를 이전에 분류한 플라스틱과 비교하여 선별하였다. 분류된 플라스틱은 입자 크기 7 ~ 10 mm 간격으로 파쇄되었다. 시료의 공업 분석 결과 시료 내 휘발분과 회재는 각각 89.8와 10.2 wt.% 이었다. 원소 분석 결과 탄소가 75.5 wt.%로 주를 이루었으며, 질소와 황 함량은 각각 1.6 그리고 0.04 wt.%로 확인하였다. 산소의 함량은 0.9 wt.%로 확인되었으며, 이는 HCPPP에 포함된 무기 충전제 중 하나인 탈크(talc) 성분에 기인된 것으로 판단된다. 금속 분석 결과 실리콘 함량이 5,849 ppm으로 가장 높은 수치를 나타내었다. 이는 실리콘이 자동차 내부 시트, 외부 시트에 다양하게 쓰이기 때문으로 판단된다. 열분해 실험에 사용한 ASR 내 폐플라스틱 시료의 자세한 특성

은 Table 1에 나타내었다.

2.2 트윈 오우거 열분해 시스템

본 실험에서 사용한 열분해 시스템은 스크류형 시료 투입 장치, 트윈 오우거 열분해 반응기, 촉 제거 시스템, 오일 회수 시스템, 그리고 버너로 구성되어있다. Figure 3에 시스템에 대한 자세한 그림을 나타내었다. 생성된 열분해 증기의 순환을 원활하도록 돕기 위해 운반 가스로 질소를 사용하였다. 스크류 형태의 시료 투입 장치는 ASR 시료 사이즈 7 ~ 10 mm에 맞게 pitch 간격을 맞게 설계 제작하였으며 시료가 반응기로 투입되기 전 분해가 일어나는 것을 방지하기 위하여 시료 투입구와 반응기 입구 사이 chiller (2 °C)를 사용하여 냉각하였다. 트윈 오우거 열분해 반응기는 내부 직경 72, 높이 100 그리고 길이 1,550 mm이며, 전기히터를 이용한 외부 가열 방식을 활용하였다. 실제 반응이 일어나는 동안의 반응온도를 측정하기 위하여 TC (thermo couple)를 반응기 앞, 중간, 그리고 끝에 총 3개를 설치하였다. 촉 제거 시스템은 내부에 스테인레스 재질로 2 μm보다 큰 입자를 걸러주기 위한 필터로 구성되었으며 반응기와 마찬가지로 전기히터를 이용한 외부 가열 방식을 통하여 열분해 증기가 냉각되지 않도록 고온을 유지하였다. 오일

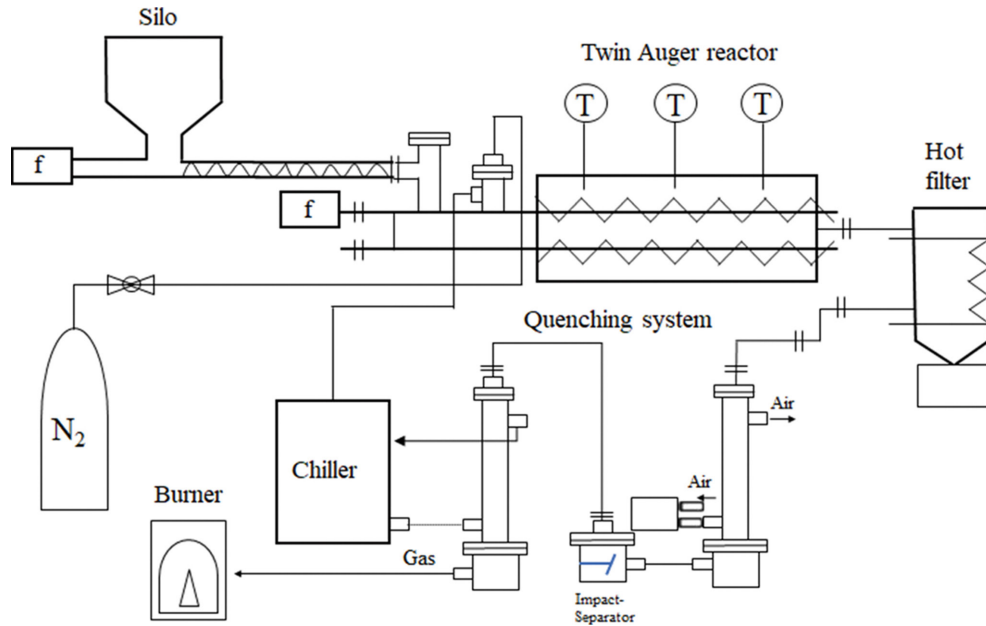


Figure 3. Schematic diagram of a twin auger pyrolysis system.

회수 시스템에서는 하나의 공냉 방식을 사용한 냉각기와 하나의 에탄올을 냉매로 사용한 냉각기를 설치하였다. 에탄올을 냉매로 사용한 냉각기의 온도는 영하 8 °C로 설정하였으며, 공기를 냉매로 사용한 냉각기의 온도는 상온으로 유지하였다. 추가적으로 비점이 높은 오일들을 포집하기 위하여 충격 분리기를 설치하였다. 비응축가스는 질소에 의해 운반되고 버너를 통해 연소시켜 탄화수소 가스 발생 여부를 확인하였다. 반응 중간 가스의 조성을 알아보기 위하여 포집용기(1 L, Tedlar® gas sampling bag)를 이용해 가스를 30분 간격으로 포집하였다.

2.3 반응 조건

반응 조건에 대한 상세한 설명은 Table 2에 나타내었다. 반응온도를 변수로 적용하였으며, 매 실험 시 총 투입량은 300 g로 설정하여 실험을 진행하였다. 반응온도는 반응기에 설치된 3개의 TC를 통하여 측정하여 총 반응시간의 온도변화를 평균 내었다. 각 실험의 설정된 반응온도에 도달하고 이후 안정화 될 때까지 총 1시간 정도의 충분한 시간을 공급하였다. 모든 실험 조건의 설정된 온도에서 안정화가 된 이후 실험 전 시스템 내 무산소 상태를 유지하기 위하여 약 30분 동안 2 NL/min의 유량으로 질소 가스를 투입하였다. 실험 종료 후 미처 반응하지 못한 시료들에 대하여 충분한 반응시간을 주기 위하

여 30분 정도 반응기 온도를 유지하였으며, 오우거 내 잔여 가스를 제거하기 위한 목적으로 2 NL/min의 유량으로 질소 가스를 계속 투입하였다. 온도에 따른 변화만 측정하고자 질소 유량 그리고 투입 속도 등의 변수들은 일정하게 유지하였다. 질소 유량 및 투입 속도는 각각 2 NL/min 그리고 5 g/min로 매 실험 유지하였다.

2.4 원료 및 생성물 분석

원료의 열분해 거동을 관찰하기 위하여 TGA (TGA: thermogravimetric analysis, 4000, Perkinelmer Instruments)를 사용하였다. 운반 가스로 질소를 사용하였으며, 승온속도는 30 °C/min로 측정하였다. TGA와 DTG (derivative thermogravimetry) 그래프를 Figure 4에 나타내었다. 열분해 오일의 특성을 파악하기 위하여 GC-MS (gas chromatography-mass spectrometry, 5975C, Agilent Instruments)를 사용하여 오일 내 화합물의 성분을 정성분석 하였다. GC-MS는 HP-5MS (30 m × 0.25 mm I.d., 0.25 µm film thickness) 모세관 컬럼을 사용하였다. 생성 가스의 성분을 분석하기 위해서 GC-TCD/FID (gas chromatography-thermal conductivity/flame ionization detector, Clarus 690, Perkinelmer Instruments)를 이용하여 정성분석을 진행하였다. GC-TCD/FID는 각각 Carboxen 1000 (15 ft × 1/8-inch stainless steel), HP-AL/KCL (50 m × 0.32 mm I.d., 8 µm film thickness) 모세관 컬럼을 사용하였으며, 운반 기체는 아르곤 가스를 사용하였다. 원소 분석과 금속 분석은 각각 원소 분석기(Flash EA 1112 series, CE Instruments)와 유도 결합형 플라즈마 발광 분석기(ICPE-9000, Shimadzu)를 사용하여 분석하였다. 원소 분석은 ASTM D5291-21 방식을 기준으로 분석을 진행하였다.

Table 2. Experimental conditions

Parameters	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4
Reaction temperature (°C)	384	428	462	529
Flow rate (NL/min)	2			
Feed rate (g/min)	5			
Carrier gas	Nitrogen			

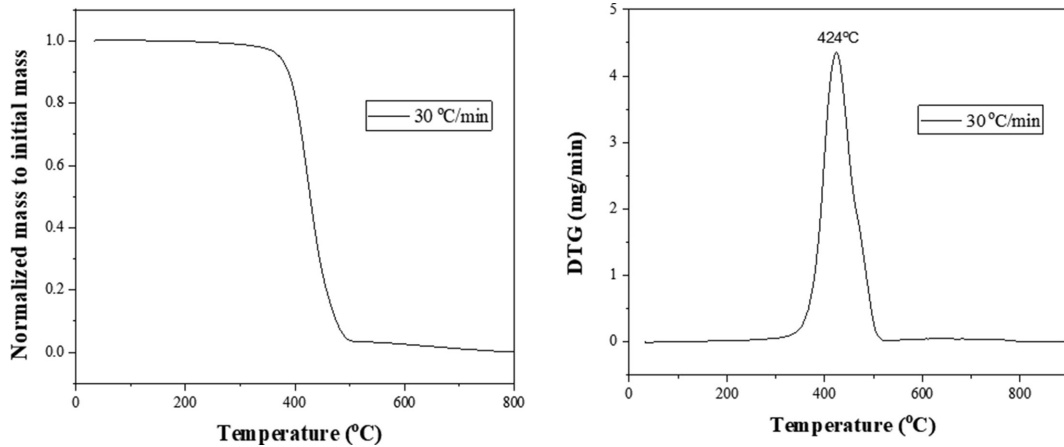


Figure 4. TG and DTG curves of the feedstock (the left side is TG, and the right one is DTG curves).

3. 결과 및 고찰

3.1 TG 분석 결과

페플라스트릭 시료의 열분해 거동을 확인하기 위하여 열중량 분석법을 수행하였다. TG 그래프에서 약 380 °C 이후부터 증량감소가 시작되는 것을 볼 수 있으며, DTG 그래프를 그렸을 때 424 °C에서 가장 큰 증량 손실이 일어나는 것을 확인하였다. 이에 따라 열분해가 가장 많이 일어나는 온도는 약 420 °C 부근으로, 열분해 실험은 분해 반응이 시작되는 온도인 약 380 °C 부터 수행하였다.

3.2 열분해 생성물의 매스 밸런스

열분해 실험 후 생성된 열분해 오일, 가스, 그리고 촉의 매스 밸런스를 Figure 5에 나타내었다. 열분해 오일의 수율은 실험 후 전체 원료 투입 무게 대비 오일 회수 부 시스템의 전과 후 무게를 측정하여 산정하였다. 열분해 오일의 수율은 Run 2 에서 38 wt.%로 가장 큰 수치를 나타냈으며, 온도가 증가할수록 오일의 수율이 감소하였다. 이는 열분해 온도가 높아질수록

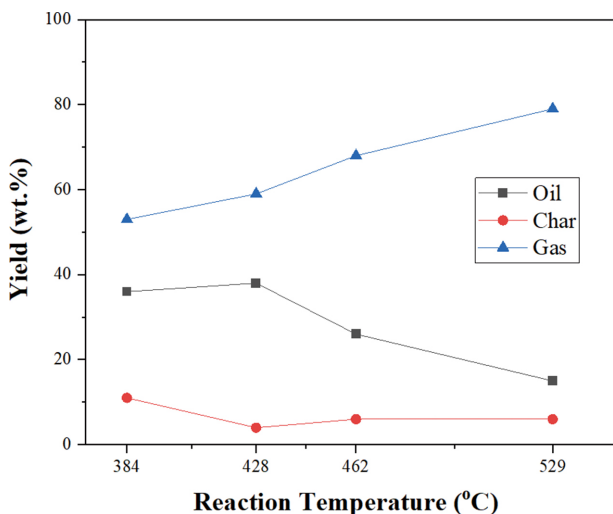


Figure 5. Mass balance of pyrolysis products.

수록 열분해 반응에서 생긴 열분해 증기가 이차분해(secondary cracking)로 인해 탄소 수가 더 적은 탄화수소로 분해됨에 따라 가스의 발생량이 늘어남에 기인한 것으로 볼 수 있다[15]. 촉의 생성은 시료 내 포함된 회재 함량에 기인한 것으로 판단된다. 촉의 수율은 온도에 따른 영향을 받지 않는 것으로 관찰되었다.

3.3 오일의 특성

생성된 오일은 GC - MS 분석을 통하여 화합물의 조성 및 함량을 관찰하였으며, 이는 Table 3에 나타내었다. Runs 1 ~ 3의 오일 내에는 지방족 화합물이 주를 이루었으며, 그 중에서도 2,4-dimethyl-1-heptene의 비율이 12.4%로 가장 높았다. 산소로 구성된 화합물이 지방족 화합물 다음으로 높은 비중을 차지하였다. 구성 성분의 대다수는 알코올류였으며, 그 중 1-decanol의 비율이 가장 높았다. Evangelopoulos 등은 ASR 내 페플라스트릭을 300, 400, 그리고 500 °C의 저온에서 열분해를 하여 부산물의 특성을 연구한 결과, 모든 반응온도에서 2,4-dimethyl-1-heptene이 지방족 화합물 중 가장 높은 비율을 차지하였다고 보고하였다[16]. 또한, 그들도 오일 내 산소 화합물 중 알코올류가 가장 많았다고 보고하였다. 이는 PET (polyethylene terephthalate) 및 PC (polycarbonate) 같은 산소 포함 고분자들의 존재에 기인한 것으로 발표하였다. Bortoluzzin 등이 Isotactic polypropylene의 열적 분해 메커니즘을 연구한 결과에 따르면, 2,4-dimethyl-1-heptene은 폴리프로필렌의 탄소-탄소 결합이 random scission에 의해 분자 내 수소 전환(intramolecular hydrogen transfer) 과정으로 형성된다고 보고하였다[17]. Run 1과 2 오일에서는 방향족 화합물의 비중은 각각 0.8 그리고 1.6%로 거의 나타나지 않았다. 그러나 온도가 증가할수록 방향족 화합물의 비율이 증가하는 경향을 보이며, 이는 높은 온도에서 Diels-Alder 반응이 활발히 일어나기 때문이다[18]. 특히 가장 높은 반응온도인 529 °C에서는 방향족 화합물의 비율이 84.3%로 가장 높았다. 방향족 화합물의 구성으로는 톨루엔(Toluene)이 15.4%로 대부분을 차지

Table 3. Main compounds of pyrolysis oil

Compounds (area %)	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4
Aliphatics (sum)	49.9	51	58.9	3.7
2,4-Dimethyl-1-heptene	12.4	10.5	7.5	-
1,4-Dimethyl-cyclooctane	2.6	-	-	-
2,2-Dimethyl-3-octene	3.4	3.5	-	-
4-Methyl-heptane	1.1	-	1.4	-
Others	30.4	37	50	3.7
Aromatics (sum)	0.8	1.6	6.7	84.3
Ethylbenzene	0.1	0.3	0.7	3.2
1,2,3-Trimethylbenzene	0.1	0.2	0.4	-
Methylstyrene	0.6	0.7	1.3	1.7
Toluene	-	-	-	15.4
Xylene	-	-	-	9.2
Fluorene	-	-	-	2.2
Others	-	0.4	4.3	52.6
O-compounds (sum)	49.1	43.2	31.4	10.5
2-Hexyl-1-decanol	4.8	3.6		
2-Methyl-1-decanol	3.6	2.4		
2-Nitroethylbenzene	-	-	-	7.9
Others	40.7	37.2	31.4	2.6
N-compounds	0.1	-	-	0.2
Caprolactam	0.1	-	-	-
Benzonitrile	-	-	-	0.2
S-compounds	0.1	3.7	2.2	0.1
2-Methyl-2-undecanethiol	0.1	2.1	1.4	-
Hexamethyl-cyclotrisiloxane	-	-	-	0.1
Others	-	1.6	0.8	-
Unknown compounds	-	0.5	0.8	1.2

하였으며 다음으로 자일렌(Xylene) 그리고 플로렌(Fluorene) 등으로 구성되어 있었다. 스타이렌(Styrene)은 ASR 내 플라 스틱으로 쓰이는 ABS (acrylonitrile butadiene styrene)에 기인 한 것으로 사료된다[19]. 질소 화합물의 경우 Run 1에서는 카 프로락탐(Caprolactam), 그리고 Run 4에서는 벤조나이트릴 (Benzonitrile)이 검출되었다. 이는 Roy와 Chaala가 ASR을 진 공상태에서 열분해한 연구한 결과에 따르면, PA (polyamide) 의 분해에 기인한 것으로 보고하였다[20]. 황 화합물의 경 우 2-methyl-2-undecanethiol이 가장 많이 검출되었다. 이 는 Ruffino 등이 ASR 재활용을 연구한 결과에 따르면, PVC (polyvinyl chloride)에 포함된 염소가 황산염에 의해 산화되면 서 나타났을 것으로 보고하였다[21]. 생성된 오일들의 원소 분 석 결과를 Table 4에 나타내었으며, 고위 발열량을 Dulong 공 식을 이용하여 계산하였다[22]. 일반 석유계 액체연료의 고위 발열량이 평균 41.8 MJ/kg임을 감안 하였을 때, 모든 실험 열 분해 유의 고위 발열량 값은 연료로써 활용이 가능할 것으로

Table 4. Elemental analysis of pyrolysis oil

Ultimate analysis (wt.%)	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4
C	85.6	84.8	83.1	86.7
H	13.9	13.4	14.4	8.9
N	0.3	0.2	0.3	0.3
S	-	-	-	0.01
Higher heating value (MJ/kg)	48.8	47.5	48.3	41.3

예측된다. Kusenbergl 등은 열분해 오일 내 이종원소의 함유 농도의 한계점을 산업 목적으로 이용되는 스팀 크래커(steam crackers) 기준으로 제시하였다[23]. 그들에 따르면, 질소 함 유량의 한계점은 0.2 wt.% 그리고 황 함유량의 한계점은 0.05 wt.%로 제시하였다. 생성된 열분해 오일들의 원소 분석 결과 Run 2 오일의 질소 함유량이 0.2 wt.%로, 다른 열분해 오일 들 이 0.3 wt.% 인것에 비교하였을 때, 이 기준에 적합할 것으로 판단된다.

3.4 열분해 오일들의 나프타 함량

생성된 열분해 오일이 석유 화학 공정 품질기준에 적합한지 확인하기 위하여 Prestvik 등이 연구한 결과를 기준으로 오일 내 성분 중 탄화수소 화합물을 나프타(Naphtha), 경유(Diesel) 그리고 중유(Heavy oil)로 분류하였고 결과를 Table 5에 나타 내었다[24]. 나프타는 탄소 수 5 ~ 12, 경유 16 ~ 20, 그리고 중유 21 이상의 탄화수소 화합물이다. 이종원소 화합물의 비 율은 제외하였고 방향족 화합물을 포함하여 분류하였다. 석유 화학 공정은 나프타 크래커 공정(naphtha cracker center, NCC) 을 이용하여 폴리에틸렌 그리고 폴리프로필렌과 같은 다양한 플라스틱을 생산한다. 또한, 합성 섬유 그리고 합성 고무 등과 같은 화학제품들도 생산하기도 한다[25]. 그러나 NCC에서 황, 질소, 그리고 염소 같은 이종원소들의 존재는 촉매의 비활성화 를 유발하기 때문에 제거가 필수적이다. NCC에서 오일 내 이 종원소들의 한계점은 앞서 언급하였던 스팀 크래커 기준과 동 일하다. 본 실험 열분해 오일들의 나프타의 비율은 Run 1과 2 의 비율이 대략 36%로 비슷하였으며 Run 3과 4는 각각 46 그 리고 78.5%로 나타났다. Run 4의 성분은 방향족 화합물이 대 부분이었지만 탄소 수가 낮은 탄화수소 화합물이었기에 높은 나프타 함량을 가진 것으로 예상된다. Runs 1~4의 열분해 오 일들이 모두 나프타를 함유하고 있었다. Runs 1~4의 열분해 오일들 모두 수소를 첨가하여 질소를 제거하는 수첨처리 공정

Table 5. Petroleum-based fuels in pyrolysis oils

Components (area %)	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4
Naphtha	36.6	37.3	46	78.5
Diesel	6.8	7.5	10.2	1.5
Heavy oil	2.5	2.7	1.9	-
Others	4.8	4.7	10.5	7.8

을 거친다면 나프타 크래커 공정에 활용이 가능할 것으로 사료된다.

3.5 좌의 특성

반응 후 오우거를 분리하여 회수된 좌를 ICP-OES 분석을 통하여 분석한 결과를 Table 6에 나타내었다. 좌 내에는 원료 내에 포함된 철과 마그네슘 그리고 칼슘 등이 검출되었다. 열분해 반응 동안 오우거 내 미처 배출되지 못한 좌가 열분해 증기와 계속적으로 반응하여 가스로의 전환을 촉진시키는 촉매 역할을 하였을 것으로 사료된다. Cai 등이 연구한 결과에 따르면, PP (polypropylene)을 열분해하는 동안 철 촉매를 첨가하여 부산물의 수율을 분석하였을 때 철 촉매를 첨가한 반응이 그렇지 않은 반응보다 가스 수율은 증가하였고 오일 수율은 감소하였다고 보고하였다[26]. 이는 철이 PP의 C-C와 C-H 결합의 분해 반응을 촉진하여 수소 가스로 전환되게 하기 때문이다. 마그네슘 및 칼슘과 같은 알칼리 토금속 또한 Ryu 등이 연구한 결과에 따르면, 리그닌의 열분해에서 마그네슘이 열분해 증기의 가스로의 전환을 촉진 시키는 촉매 역할을 하였다고 보고하였다[27]. 본 실험에서는 좌가 반응 동안 계속 남아있어 좌 내에 포함된 철 등이 분해 반응을 촉진하여 가스로 전환되는 비율을 증가시키는 영향을 끼쳤을 것으로 예상된다.

3.6 가스의 특성

열분해 후 생성된 가스의 구성 성분을 확인하기 위하여 GC-TCD 및 FID를 통하여 분석한 결과를 Table 7에 나타내었다. 주요 가스 성분은 메탄, 에텐 그리고 프로펜과 같은 탄화수소 화합물이었으며, 온도가 증가할수록 메탄의 함량이 증가하였다. 이는 고온으로 인한 열분해 증기의 이차분해반응이 가속화되어 저분자화가 더 잘 일어나기 때문으로 판단된다. 프로펜

Table 6. Metal composition of pyrolysis char

Metal contents (wt.%)			
Fe	1.3	Si	0.2
Mg	2.9	Ca	1.9

Table 7. Gas composition of the experiments

Compounds (wt.%)	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4
Hydrogen	1.0	0.5	1.1	0.1
Carbon monoxide	4.5	1.1	0.8	-
Carbon dioxide	15.2	3.0	1.3	0.4
Methane	2.3	4.3	6.3	11.5
Ethane	5.4	7.4	7.4	9.9
Ethene	2.8	7.9	11.3	15.5
Propane	3.9	3.3	2.3	3.1
Propene	24.2	27.6	26.9	27.2
Others	29.2	26.6	29.2	22.3

가스는 ASR 내 플라스틱 중 대부분일 것으로 예상되는 HCPP의 분해 반응으로 기인한 것으로 판단된다. 일산화탄소와 이산화탄소의 경우 ASR 내 플라스틱 중 포함되어 있을 수 있는 PET 그리고 PC 등과 같은 산소 포함 고분자에 기인한 것으로 예상된다[28]. 기타 가스는 C₄ 가스를 의미하며 부탄, 부타디엔 그리고 부텐과 같은 탄화수소 화합물이다. C₄ 가스는 ASR 폐플라스틱 원료 내에 포함된 ABS의 존재로 인한 검출이라 사료된다.

4. 결 론

ASR 내 HCPP로 대부분 구성된 폐플라스틱의 열분해를 트윈 오우거 시스템에서 진행하여 380 ~ 530 °C의 범위에서 열분해 부산물들의 특성을 관찰하였다. 최대 오일 수율은 Run 2에서 약 38 wt.%로 나타내었다. 또한, 열분해 오일 성분을 확인한 결과 Run 3까지는 지방족 화합물의 비율이 높았지만 Run 4에서는 방향족 화합물의 구성이 주를 이루었다. Run 1 ~ 3 오일의 지방족 화합물의 성분은 2,4-dimethyl-1-heptene이 가장 많았으며 Run 4 열분해 오일 내 주요 성분은 톨루엔이었다. 열분해 오일들의 원소 분석 결과 질소 함유량이 Run 2의 오일에서 0.2 wt.%로 스티프 크래커 기준인 질소 함유량 0.2 wt.% 한계점 이하로 만족하였다. 열분해 오일들의 나프타 함량은 36% 이상이었으며 고위 발열량은 41에서 46 MJ/kg으로 계산되었다. 나프타 함량과 최대 오일 수율, 발열량 그리고 오일 내 질소 함유량을 종합적으로 고려하여 보았을 때, Run 2의 오일이 나프타 크래커 공정에 가장 적합할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 현대자동차의 연구개발 과제인 “폐차 혼합 플라스틱의 열분해 기초 연구”(과제번호: ROMS23076300000)와 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의(혁신도전형) “플라즈마 활용 폐기물 고부가가치 기초원료화 기술개발사업”의 지원을 받아 연구되었습니다(No. 2022003650002). 이에 감사의 뜻을 전합니다.

References

- Han, D., Ha, D., and Nam, H., “A Case Study on the Productivity Analysis for Korean Automobile Ports,” *Journal of Korea Port Economic Association*, **39**(3), 21-32 (2023).
- Karagoz, S., Aydin, N., and Simic, V., “End-of-life Vehicle Management: A Comprehensive Review,” *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, **22**, 416-442 (2020).
- Van Caneghem, J. and Vandecasteele, C., “Characterisation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Flue Gas and Residues of a Full Scale Fluidized Bed Combustor Combusting Non-

- Hazardous Industrial Waste,” *Waste Manag.*, **34**(11), 2407-2413 (2014).
4. Baek, S., Jeon, H., Kim, S., and Lee, K., “Development of Triboelectrostatic Separation Technique for Recovery of Nylon from Radiator of End-of-Life Vehicle,” *J. of Korean Inst. of Resource Recycling*, **22**(1), 29-35 (2013).
 5. Kim, S. H., Baek, S. H., Lee, R., Park, S. J., and Sohn, J. M., “A Study on Catalytic Pyrolysis of Polypropylene with Mn/sand,” *Clean Technol.*, **29**, 185-192 (2023).
 6. Nourreddine, M., “Recycling of Auto Shredder Residue,” *J. Hazard. Mater.*, **139**(3), 481-490 (2007).
 7. Shen, Z., Day, M., Cooney, J. D., Lu, G., Briens, C. L., and Bergougnou, M. A., “Ultraprolysis of Automobile Shredder Residue,” *Can. J. Chem. Eng.*, **73**(3), 357-366 (1995).
 8. Notarnicola, M., Cornacchia, G., Gisi, S. D., Canio, F. D., Freda, C., Garzone, C., Garzone, P., Martino, M., Valerio, F., and Villone, A., “Pyrolysis of Automotive Shredder Residue in a Bench Scale Rotary Kiln,” *Waste Manag.*, **65**, 92-103 (2017).
 9. Anzano, M., Collina, E., Piccinelli, E., and Lasagni, M., “Lab-Scale Pyrolysis of the Automotive Shredder Residue Light Fraction and Characterization of Tar and Solid Products,” *Waste Manag.*, **64**, 263-271 (2017).
 10. Kohli, I., Srivatsa, S. C., Das, O., Devasahayam, S., Singh Raman, R. K., and Bhattacharya, S., “Pyrolysis of Automotive Shredder Residue (ASR) : Thermogravimetry, In-Situ Synchrotron IR and Gas-Phase IR of Polymeric Components,” *Polymers*, **15**(17), 3650 (2023).
 11. Gholizadeh, M., Li, C., Zhang, S., Wang, Y., Niu, S., Li, Y., and Hu, X., “Progress of the Development of Reactors for Pyrolysis of Municipal Waste,” *Sustain. Energy Fuels*, **4**, 5885-5915 (2020).
 12. Campuzano, F., Brown, R. C., and Martinez, J. D., “Auger Reactors for Pyrolysis of Biomass and Wastes,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **102**, 372-409 (2019).
 13. Martinez, J. D., Campuzano, F., Agudelo, A. F., Cardona-Uribe, N., and Arenas, C. N., “Chemical Recycling of End-of-life Tires by Intermediate Pyrolysis Using a Twin-auger Reactor: Validation in a Laboratory Environment,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **159**, 105298 (2021).
 14. Martinez, J. D., Campuzano, F., Cardona-Uribe, N., Arenas, C. N., and Murioz-Lopera, D., “Waste Tire Valorization by Intermediate Pyrolysis Using a Continuous Twin-auger Reactor: Operational Features,” *Waste Manag.*, **113**, 404-412 (2020).
 15. Jeong, J., “Energy Recovery via Pyrolysis of Waste Tire Rubber : Desulfurization Effect of Pyrolysis Oil by Adding Waste Polypropylene,” *J. Energy Eng.*, **26**(3), 97-104 (2017).
 16. Evangelopoulos, P., Sophonrat, N., Jilvero, H., and Yang, W., “Investigation on the Low-Temperature Pyrolysis of Automotive Shredder Residue (ASR) for Energy Recovery and Metal Recycling,” *Waste Manag.*, **76**, 507-515 (2018).
 17. Bortoluzzi, J. H., Cristiano, R., Gallardo, H. A., Carasek, E., and Soldi, V., “Use of the SPME-GC-MS Technique to Study the Thermal Degradation of Isotactic Polypropylene: Effects of Temperature and Reaction Time, and Analysis of the Reaction Mechanism,” *e-Polymers*, **8**(1), 18 (2018).
 18. Cho, M. H., Jung, S. H., and Kim, J. S., “Pyrolysis of Mixed Plastic Wastes for the Recovery of Benzene, Toluene, and Xylene (BTX) Aromatics in a Fluidized Bed and Chlorine Removal by Applying Various Additives,” *Energy & Fuels*, **24**(2), 1389-1395 (2010).
 19. Zhou, H., Long, Y., Meng, A., Li, Q., and Zhang, Y., “Thermogravimetric Characteristics of Typical Municipal Solid Waste Fractions During Co-pyrolysis,” *Waste Manag.*, **38**, 194-200 (2015).
 20. Roy, C. and Chaala, A., “Vacuum Pyrolysis of Automobile Shredder Residues,” *Resour. Conserv. Recycl.*, **32**(1), 1-27 (2001).
 21. Ruffino, B., Panepinto, D., and Zanetti, M., “A Circular Approach for Recovery and Recycling of Automobile Shredder Residues (ASRs): Material and Thermal Valorization,” *Waste Biomass Valorization*, **12**, 3109-3123 (2021).
 22. Nzihou, J. F., Hamidou, S., Bouda, M., Koulidiati, J., and Segda, B. G., “Using Dulong and Vandreak Formulas to Estimate the Calorific Heating Value of a Household Waste Model,” *Int. J. Sci. Eng. Res.*, **5**(1), 2259-5518 (2014).
 23. Kusenbergh, M., Eschenbacher, A., Djokic, M. R., Zayoud, A., Ragaert, K., Meester, S. D., and Van Geem, K. M., “Opportunities and Challenges for the Application of Post-Consumer Plastic Waste Pyrolysis Oils as Steam Cracker Feedstocks: To Decontaminate or Not to Decontaminate?,” *Waste Manag.*, **138**, 83-115 (2022).
 24. Prestvik, R., Moljord, K., Grande, K., and Holmen, A., “Compositional Analysis of Naphtha and Reformate,” 2ND Edition Book, 33 (2004).
 25. Kim, K., Kwon, E., Kim, K., Lim, S., Pham, H., Go, K. S., Jeon, S. G., and Nho N. S., “Study of Hydrotreating and Hydrocracking Catalysts for Conversion of Waste Plastic Pyrolysis Oil to Naphtha,” *Appl. Chem. Eng.*, **34**(2), 126-130 (2023).
 26. Cai, N., Xia, S., Xiao, H., Chen, Y., Chen, W., Yang, H., Wu, C., and Chen, H., “Distinguishing the Impact of Temperature on Iron Catalyst During the Catalytic-pyrolysis of Waste Polypropylene,” *Proc. Combust. Inst.*, **39**(1), 835-845 (2023).
 27. Ryu, H. W., Lee, H. W., Jae, J., and Park, Y., “Catalytic Pyrolysis of Lignin for the Production of Aromatic Hydrocarbons: Effect of Magnesium Oxide Catalyst,” *Energy*, **179**, 669-697 (2019).
 28. Ormsby, M., “Analysis of Laminated Documents Using Solid-Phase Microextraction,” *J. Am. Inst. Conserv.*, **44**(1), 13-26 (2013).