

# 폐플라스틱의 열분해에 의한 대체 오일 생산의 신기술 개발

<sup>†</sup>李庚煥. 盧南善. 申大鉉

한국에너지기술연구원 화석에너지환경연구부

## New Technology Development for Production of Alternative Fuel Oil from Thermal Degradation of Plastic Waste

<sup>†</sup>Kyong-Hwan Lee. Nam-Sun Roh. Dae-Hyun Shin

*Fossil Energy & Environment Research Dept., Korea Institute of Energy Research,  
Daejeon 305-343, Korea*

<sup>†</sup>E-mail: khwanlee@kier.re.kr

### 요 약

대량 발생되어 환경 문제를 유발하는 폐플라스틱의 처리방법으로 열분해에 의한 대체 연료유 생산 기술이 부각되고 있다. 본 연구에서는 폐플라스틱의 발생 현황, 국내·외 유화 기술 현황, 유화의 기본적인 공정 기술과 문제점, 그리고 한국에너지기술연구원에서 개발된 유화의 신기술을 소개하였다. 이 공정의 특징은 열가소성 폐플라스틱이 혼합된 원료에 대해 공정 운전이 자동화에 의한 연속 운전이 가능하고, 반응 공정이 무촉매이지만 왁스 생성을 최소화한 순환식 분해 반응 공정이며, 또한 생성 가스의 재 사용과 슬러지의 오일 회수에 의한 배출 잔사물의 양을 줄이는 등의 특징을 가진 경제적, 환경적으로 많은 장점을 가지고 있다. 파이롯트 플랜트 실험 결과는 정상 운전이 3일 이상의 연속 운전에 의해 오일 수율이 81% 정도 얻었다. 증류탑 상단과 하단에서 얻은 생성유는 각각 가솔린과 디젤인 경유보다 조금 높은 끓는점 분포를 보였다.

주제어: 폐플라스틱, 열분해, 대체 연료유, 신기술개발, 생성유의 질

### Abstract

For treating a huge amount of plastic waste with the environment problem, pyrolysis of plastic waste into alternative fuel oil is one of important issue in recycling methods. This study was introduced over the trend of generation of plastic waste, pyrolysis technology in domestic and foreign countries, basic technology in pyrolysis process and new technology of pyrolysis developed in KIER (Korea Institute of Energy Research). The characteristics of process developed in KIER are the continuous loading treatment of mixed plastic waste with an automatic control system, the minimization of wax production by circulation pyrolysis system in non-catalytic reactor, the reuse of gas produced and the oil recovery from sludge

generated in pyrolysis plant, which have greatly the advantage economically and environmetally. The experiment result data in 300 ton/yr pilot plant showed about 81 wt% liquid yield for 3 days continuous reaction time, and also the boiling point distribution of light oil (LO) and heavy oil (HO) produced in distillation tower was a little higher than that of commercial gasoline and diesel, respectively.

**Key words:** Plastic waste, Pyrolysis, Alternative fuel oil, New technology development, Quality of product oil

## 1. 서 론

전 세계의 플라스틱 사용량은 지난 30년 이상 계속적으로 증가하고 있다. 특히 선진국에서 가구당 플라스틱 소비량은 급격히 증가하였고, 이는 폐플라스틱 발생량도 상응하게 증가하였다. 국내의 합성수지 생산량은 연간 천만톤으로 세계 생산량의 7%로 4위를 차지할 정도로 많은 양을 생산하고 있고, 이중 약 50%는 국내에서 사용됨에 따라 해마다 발생하는 폐플라스틱 양은 급격히 증가하여 2002년 기준으로 연간 약 365만톤을 발생하는 것으로 조사되었다[1]. 폐플라스틱 양의 증가는 환경적인 문제로 필히 처리해야 되는데, 발생 폐플라스틱 형태가 다양하게 배출되면 처리 방법 중에 경제적인 폐플라스틱의 재활용에 많은 장애가 보이게 된다. 지금까지 폐플라스틱의 기본적인 처리 방법은 매립이었지만 땅속에서 분해하는데 수십년이 필요하고 많은 환경적인 문제점이 발생하였다. 선진국인 서유럽의 경우 90년대 말만 보아도 폐플라스틱의 재활용율은 10%정도이고 대부분 매립하고 있기 때문에 폐플라스틱의 재활용을 위한 적극적인 노력이 진행되고 있다[1].

현재 폐플라스틱의 효과적인 처리 방법은 크게 세 가지를 들 수 있다[2]. 첫 번째는 폐플라스틱을 깨끗하게 전처리하여 물리적인 재활용하는 방법인데, 폐플라스틱의 재활용 방법 중에 가장 선행되어야 하는 방법이다. 두 번째는 고부가 가치의 유익한 원료로의 전환을 위한 화학적인 재활용 방법이다. 그리고 세 번째로 탄화수소로 이루어진 폐플라스틱을 소각하여 에너지를 회수하는 방법이다. 물리적인 재활용 방법은 폐플라스틱 중 일부는 가능하지만 많은 부분은 이물질 포함 등의 제품의 질 저하로 시장성이 낮은 경향이 있다. 다른 한편으로 소각에 의한 에너지 회수하는 방법은 염소 또는 질소 성분이 포함된 폐플라스틱의 연소 과정에서 발생하는 대기의 유해 물질 배출에 대한 문제점을 가지고 있다. 따라서 생활계, 산업계 등에서 배출되는 폐플라스틱은 철, 알루미늄 등의 이물질 제거와 플라스틱 중에 PVC (polyvinyl chloride)와 PET (polyethyleneterephthalate)를 제거하는 전처리가 잘 이루어진다면 에너지 회수보다는 고부가 시대에 적합한 방법으로 고부가가치 생산물을 얻을 수 있는 대체 연료유 생산 등의 화학적 재활용 방법을 생각 할 수 있다.

폐플라스틱의 재활용을 위한 몇 가지 전제 조건이 필요하다. 우선 폐플라스틱이 발생하는 가정, 사업장 등에서부터 분리 배출이 잘 이루어져야 한다. 예로 독일처럼 배출 과정에서 폐플라스틱의 종류, 형태, 색깔 등의 다양하게 분리 배출된다면 폐플라스틱 중에 많은 양이 물질 재활용이 됨에 따라 경제적, 환경적으로 유리할 수 있다. 이를 위해서는 국민의 의식이 많이 개선되어야 한다. 그러나 국내 사정은 점차 혼합 수거 체계로 진행됨에 따라 물질 재활용 비율은 오히려 낮아지고 분리 선별의 중요성이 커지며 다른 처리 방법인 화학적 처리와 에너지 회수 방법으로 진행될 가능성이 높아지고 있다. 또한 발생 폐플라스틱은 각 지자체

또는 위탁 기관 등에서 수집, 운반이 체계적으로 이루어지고, 이를 개인 사업장 또는 지자체 사업장에서 체계적으로 분리 선별하는 전처리가 잘 이루어져야만이 폐플라스틱의 재활용이 더욱 개선될 수 있다. 이를 위해서는 정부 및 관련 협회 그리고 사업체들 간의 유기적인 협조 체계와 일관성 있고 적극적인 정책 추진에 의해 폐플라스틱의 재활용은 크게 개선될 것으로 판단된다.

혼합 폐플라스틱을 대상으로 한 재활용 방법으로 최근에 각광을 받고 있는 열분해에 의한 대체 연료유 생산 방법은 오일 회수가 거의 80%정도로 높은 생산성을 보이고 있고[3], 타 공정에 비해 2차 환경 오염이 작아 다수 중소기업들에 의해 사업화가 진행 중에 있다[4]. 더욱이 최근에 정부의 폐기물 처리에 따른 보조금 지급 등의 환경 문제에 대한 높은 관심과 고유가에 의한 대체 에너지 사업 집중 투자 등으로 사업화 여건은 더욱 좋아지고 있다.

## 2. 이 론

### 2-1. 폐플라스틱 발생 및 처리

플라스틱은 제품의 종류가 다양하고 용도가 광범위하여 폐플라스틱의 발생량과 재활용실적을 정확하게 통계화하기는 어렵다. 그러나 2002년 환경부에서는 Table 1에 나타난 바와 같이 연도별 생산량과 폐플라스틱 발생량 그리고 재활용량 등을 발표하였다.

Table 1. Generation and recycling amount of plastic waste

구 분 년도별	합성수지수요량				발 생 대상량	생활폐플라 스틱발생량	폐플라스틱 재활용량	비 고 (재활용비율) (재활용량/ 발생대상량)
	생산	수입	수출	국 내 수요량				
1990	2,935	312	474	2,773	1,885	1,045	176	9.3%
1991	3,731	248	991	2,988	2,031	1,030	174	8.5%
1992	5,169	166	1,957	3,378	1,943	1,154	173	8.9%
1993	5,777	185	2,335	3,627	2,392	1,312	207	8.6%
1994	6,223	159	2,373	4,009	2,769	1,417	374	13.5%
1995	6,689	195	2,767	4,117	2,800	1,540	440	15.7%
1996	7,260	229	3,110	4,440	3,020	1,640	486	16.1%
1997	7,261	121	3,696	4,046	2,800	1,400	500	17.0%
1998	7,891	65	5,161	2,795	1,901	950	-	-
1999	8,608	119	4,699	4,028	2,739	1,350	-	-
2000	8,673	116	4,448	4,431	3,500	1,400	-	-
2001	8,996	106	4,726	4,376	3,422	1,353	854	25.0%
2002	9,534	189	4,875	4,848	3,650	1,500	908	25.0%

(Unit : Ton.)

※ 참고자료 : 전국 폐기물 발생 및 처리현황 (2002. 환경부. 국립환경연구소)

※ 기타사항은 본 협회 추정치임

국내 합성수지 수요량은 연간 485만톤이고, 이로부터 발생하는 폐플라스틱 양은 연간 365만톤이며, 재활용되는 폐플라스틱 양은 작은 양인 91만톤으로 전체 중에 약 25%만이 재활

용되고 있는 실정이지만, 실제로는 재활용율이 이보다 낮은 것으로 추정하고 있다. 더욱이 폐플라스틱의 발생원별로 보면, 많은 문제를 야기하는 생활계 폐플라스틱은 약 15%만이 재활용되고 나머지는 매립 약 62%, 소각 15%의 비율을 보이고 있다. 정부 정책은 폐플라스틱에 대해 매립은 금지하고 소각 또한 억제하는 방향으로 진행되고 있어 재활용 기술 개발이 절실히 필요한 사항이다. 국내의 경우 간단히 처리할 수 있는 물질재활용뿐 만 아니라 적극적인 기술 개발을 통해 고부가가치 생산물을 얻을 수 있는 유화 사업과 같은 화학적인 재활용 등을 수행할 필요성이 대두되고 있다.

국내 생산되는 플라스틱의 용도별 수요량은 Table 2에 나타내고 있다. 수요량의 분포를 보면 용도에 따라 고루 분포되어있고, 가장 많은 부분은 필립류로 연간 거의 100만톤인 24.7%를 차지하고 있다. 이는 사용 후 발생하는 폐플라스틱에도 영향을 주는 것으로 폐플라스틱의 배출 형태의 다양성을 보이게 된다.

Table 2. Consumption amount of plastic types in Korea(2000)

용도	사용량 (천톤)	비율 (%)
필립류	931	24.7
산업용	594	15.7
레자류	450	11.9
강화 플라스틱	385	10.2
발포 제품류	325	8.6
파이프류	303	8.0
용기류	261	6.9
주방 및 위생용품	235	6.2
건축자재류	121	3.2
기타	174	4.6

Table 3은 2000년 기준한 국내 주요 소재별 재활용 비율을 나타내고 있다. 조사한 품목들은 대부분 재활용 비율이 50%이상으로 상당히 재활용이 잘 되고 있으나 플라스틱의 재활용율은 추정치이지만 상대적으로 낮은 수치인 약 15%를 보이고 있다. 이는 국내의 경우 플라스틱의 재활용이 대부분 물질 재활용에 국한되어 있어 화학적인 처리 등의 관련 기술 개발의 필요성이 커지고 있다.

Table 3. Recycling trend of waste materials in Korea (2000)

품목별	폐지	금속캔	폐유리	폐타이어	플라스틱
재활용율	59.8%	63.1%	67.4%	67.7%	14.9%(추정)

발생원별 폐플라스틱 중에 생활계 폐플라스틱은 이물질이 많이 포함되어 있고 성분이 복잡한 혼합 플라스틱 형태로 배출되어 재활용하는데, 어려움이 있다. 예로 Table 4는 수도권의 대단위

아파트에서 발생하는 폐플라스틱의 성분에 따른 구성비를 나타내고 있다. 플라스틱 중에 5대 범용 플라스틱이 97% 이상을 차지하고 있고, 이중 폴리올레핀계가 56%로 높은 비율을 가진 것으로 혼합폐플라스틱으로 배출되는 폐플라스틱을 대상으로 유화하는 데는 큰 문제가 없을 것으로 생각된다. 한편 유화에 어려움이 있는 PET는 용매를 이용한 화학적 처리에 의해 고부가 가치의 원료로의 회수가 가능한 것으로 전체 중에 20% 이상을 차지하고 있다.

Table 4. Plastic type composition of mixed plastic waste obtained from five big apartments in capital region

성분	수집량	구성 비율
PE	7,040g	30.2%
PP	6,080g	26.1%
PS	4,410g	18.9%
PET	5,180g	22.2%
기타	605g	2.6%
합계	23,315g	100%

폐플라스틱의 재이용 방법에 대한 분류는 Fig. 1에 나타내고 있다. 분류를 크게 나누면 재사용과 재활용으로 분류할 수 있는데, 본 내용에서는 재활용에 초점을 맞추고 있다. 재활용은 다시 물리적 또는 화학적 처리에 의해 물질을 회수할 수 있는 방법과 용이한 처리 방법으로써 단지 소각에 의한 에너지 회수하는 방법으로 나눌 수 있다.

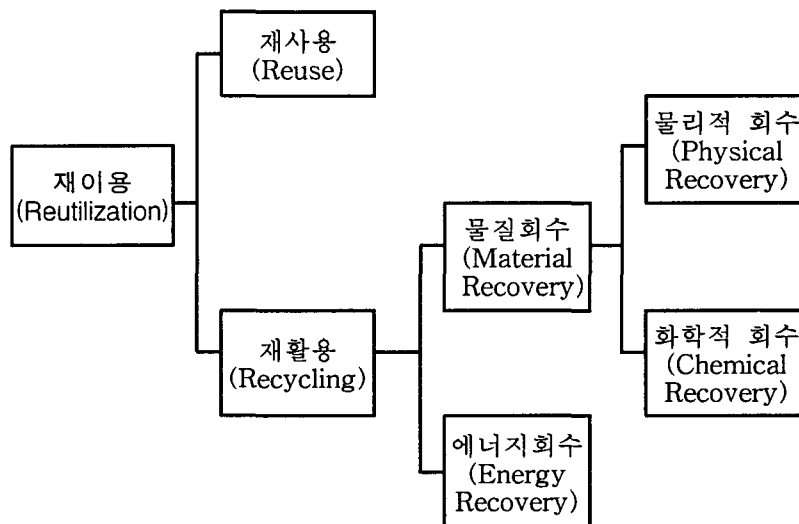


Fig. 1. Classification of recycling methods in plastic waste.

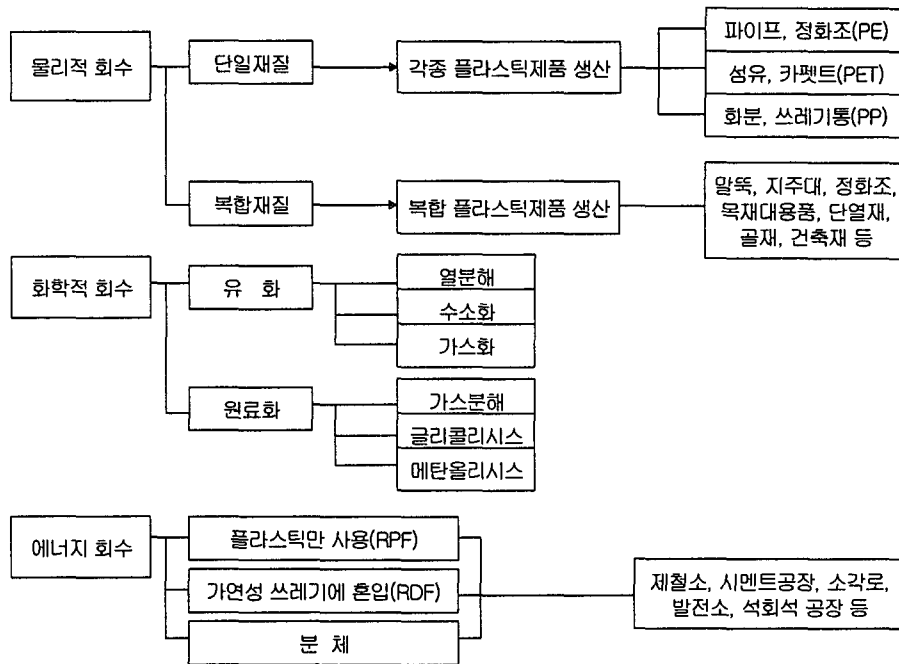


Fig. 2. Detail recycling methods of plastic waste.

앞에서 언급한 폐플라스틱 재활용의 대분류인 물리적 회수, 화학적 회수 그리고 에너지 회수에 대한 구체적인 방법과 이를 이용하여 생산하는 제품에 대해 Fig. 2에 나타내고 있다. 물리적 회수 방법은 단일 재질과 복합 재질로 구분된다. 단일 재질은 PE로 구성된 농촌 폐비닐과 같은 경우로 간단한 전처리에 의해 파이프나 정화조(PE) 제품이나 섬유, 카펫트(PET) 제품 그리고 화분, 쓰레기통(PP) 같은 좀더 좋은 제품을 생산할 수 있고, 복합 재질은 말뚝, 지주대, 단열재 등의 제품을 생산할 수 있다.

화학적 회수 방법은 유화와 원료화로 구분된다. 최근에 각광을 받고 있는 유화는 고분자 플라스틱을 용융한 후 400℃정도에서 단순히 열분해하여 오일을 생산하는 열분해 공정과, 저급 고분자 물질을 분해와 동시에 생성물의 고급화를 위해 수소를 첨가하여 고급유를 생산하는 수소화 공정, 그리고 열분해나 수소화보다 상당히 고온처리로 생성물이 오일이 아닌 저분자 가스인 가스화 공정으로 구분할 수 있다. 반면에 원료화는 대상 플라스틱이 유화의 복합 재질보다는 단순 재질로 유화보다는 고부가 가치 생성물을 얻을 수 있는 용매를 이용한 분해 반응으로 글리콜리시스와 메탄올리시스 공정 등을 생각할 수 있다.

에너지 회수 방법은 대상 폐기물이 플라스틱만인 RPF와 플라스틱뿐만 아니라 가연성 폐기물이 포함된 RDF 그리고 분체로 구분된다. 이들 방법은 폐기물을 간단하게 처리한 후 일정한 크기로 만들어 운반 및 투입 등을 용이하게 하여 제철소, 시멘트 공장, 소각로, 발전소 등의 에너지 연료로 사용함으로써 업계의 경쟁력을 향상시킬 수 있다.

## 2-2. 국내. 외 유화 기술

폐플라스틱의 발생량은 환경부 발표로 2002년 기준하여 연간 344만톤이고, 이중에 유화가 가능한 양은 연간 150만톤으로 추정하고 있다. 이들을 대상으로 하는 유화 사업은 최근의 고유가와 정부의 EPR제도에 의한 정부 지원금 그리고 관련 협회의 적극적인 사업화 등

에 의해 수십개의 중소기업들에 의해 추진하고 있다. 하지만 열악한 경제적인 조건과 기술력 부족 등에 의해 일부 업체는 사업이 실패하였고, 소규모의 회분식, 반연속식 단순한 기술로 설치하여 운영하고 있는 몇 개 업체에서는 사업이 진행 중에 있지만 기술적, 경제적 어려움에 처해 있다. 따라서 완벽하지 못한 중국 기술을 도입하여 사업화하지만 실패하는 경우가 허다하고, 또한 선진 기술인 독일과 일본의 일부 기술을 도입하지만 경제성 및 국내 실정에 맞지 않는 등의 어려움으로 사업화가 잘 진행되지 못하고 있다.

외국의 선진 기술을 검토해보면, 유화가 가장 활발하게 진행하고 있는 일본의 경우는 다른 재활용 기술에 비해 원료 확보의 어려움이 있지만, 고유가에 따른 대체 오일 생산을 위해 연간 12,000톤 규모의 사보로 리사이클링 플랜트와 연간 6,000톤 규모의 니가다 플랜트가 원활히 운전 중에 있다. 독일의 경우는 연간 18,000톤 규모의 상용 플랜트가 최초로 개발하여 운전하고 있지만 폐플라스틱의 분리, 수거 등이 잘되어 물질 재활용 처리가 가능하므로써 정부도 물질 재활용 위주의 정책을 펴고 있다. 한편 폴란드의 경우는 스무다 공정이 개발되었지만 상용화되어 운전이 잘 되고 있는지는 아직 미지수이다.

### 2-3. 유화 공정

유화 공정의 원료는 균일한 크기로 분쇄하는 것도 중요하지만 더욱 중요한 것은 무기물뿐만 아니라 열분해시 오일 생산에 부적합한 PET, PVC등이 포함되지 않도록 전처리 공정인 분리 과정에서 가능한 완벽히 제거하는 것이 유화 공정의 운전에 큰 영향을 주게 된다. 따라서 Fig. 3은 혼합 폐플라스틱을 대상으로 한 종류별 분류와 각 종류에 대한 물질수지를 대략적으로 나타내고 있다. 우선 혼합 폐플라스틱은 비중선별에 의해 저비중인 PE/PP/PS류와 고비중인 PET/PVC/ABS류로 대략 7:3 중량 비로 분리하고, 또한 이 과정에서 무기물 등의 2% 잔류 슬러지가 제거된다. 여기에서 많은 부분인 PE/PP/PS류는 유화가 가능하여 총 폐플라스틱 중에 50%정도가 대체 연료유로 생산되고 나머지 20%정도는 가스와 잔류물로 배출된다. 한편 PET/PVC/ABS류는 다시 정전선별하여 환경 문제가 되는 PVC와 용매에 의한 열분해로 화학 원료 회수가 가능한 PET/ABS로 분리가 가능하다.

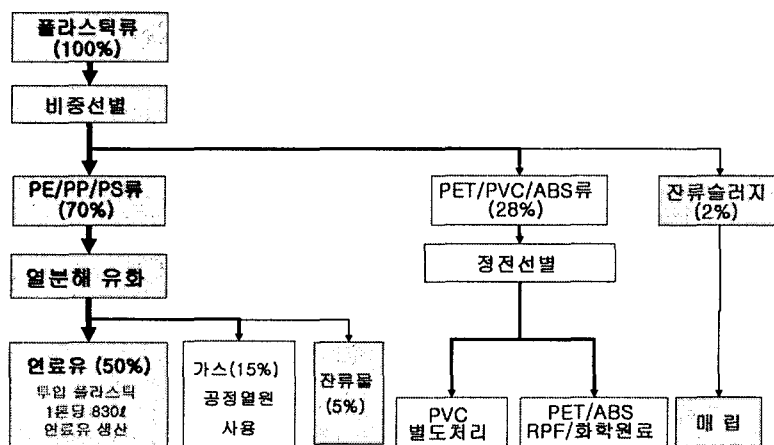


Fig. 3. Separation and treatment method of mixed plastic waste

폐플라스틱의 유화 공정은 기본적으로 반응물인 플라스틱에 포함된 이물질의 정도, 플라스틱의 종류(PE계통, PS계통, PP계통, PET 일부 포함, PVC가 일부 포함 등)와 생성물의

특징(가솔린, 등유+경유, 또는 두 경유 모두 등) 등을 고려하여 각 단위 공정의 배치, 구조 및 공정의 유무 등을 결정하게 된다.

전체적인 공정 구성은 고점성 물질을 다루는 공정이기 때문에 단순화된 공정이 유리하다. 또한 경제적인 면에서 높은 생성물 수율과 저에너지 공정도 중요하지만 가장 기본적인 연속적이고, 안정적인 운전이 선행되어야 한다. 따라서 원료의 투입부터 최종 제품이 얻어지는 전 공정의 흐름이 원활하게 진행되어야 한다.

일반적인 공정 구성은 크게 주입부, 용융공정, 반응공정, 잔사유 처리공정 그리고 증류 공정으로 크게 나눌 수 있다. 주입부는 전처리된 원료의 이송이 연속적이거나 단계적일 수 있고, 또한 이송 과정에서 가열 할 수 있는 등에 의해 이송 장치의 구조가 결정된다. 용융 공정은 후단 공정의 연속성 부여와 원료 중에 포함된 PVC에서 발생하는 염화수소와 수분 제거가 주 목적이다. 용융조의 형태는 스크류형, CSTR형, 로타리 킬른형 등이 있을 수 있고, 이의 가열방식은 간접 또는 직접 가열로 구분된다. 분해 반응 공정은 CSTR, 로타리 킬른, Plug Flow Reactor, CSTR과 Plug Flow Reactor의 조합형 등이 있다. 또한 촉매사용 유무에 따라 반응공정이 구분되고, 촉매분해의 경우 반응물과 촉매를 동시에 투입하여 분해하는 액상 분해반응과 열분해 후 나온 생성물을 고정층 촉매 반응기를 통과하여 고급유를 생산하는 기상 반응으로 구분할 수 있다. 잔사유 처리 공정은 분해 공정과 유사하지만 상대적으로 이물질 등에 의한 열악한 반응물로 공정 구조와 조건이 이를 고려해야 한다. 증류 공정은 크게 감압과 상압 공정으로 구분되고, 생성물의 분류에 따라 공정의 복잡성이 결정되어진다. 또한 가스 생성물은 소각 또는 열원으로 재사용되어질 수 있다.

열분해 유화공정에서 중요한 고려 사항은 첫 번째로 수거된 폐플라스틱의 질이 낮기 때문에 열분해 공정에 투입되기 전에 반드시 전처리 공정을 통해 필요치 않은 물질을 제거해야 한다. 두 번째로 고품인 원료의 액상으로 전환과 수분 및 염소 제거 그리고 분해 반응을 원활히 하게 진행하기 위해서는 용융 공정이 필히 존재해야 한다. 세 번째로 대량의 원료를 신속히 처리하고 공정을 안정적으로 운전하여 균일한 제품을 얻기 위해서는 회분식 또는 반연속식보다 연속식이 적절하고, 또한 경제성을 향상시키기 위해서는 가능한 자동화하여 대량 처리와 인건비 등의 간접 비용을 줄이는 것이 좋다.

세부적인 중요한 결정 사항은 유화 공정에서 가장 높은 온도가 필요한 반응기에서 국부적인 온도 상승에 의해 코크의 생성을 억제해야 한다. 이를 위해서는 균일한 가열 방법인 간접 가열이 적절하고, 또는 반응물에 열전달을 양호하게 하기 위해 넓은 가열 면적이 필요하다. 또한 고려 사항은 최대 20%정도까지 배출되는 잔류물을 연속적, 안정적으로 배출하고, 다량 배출되는 슬러지를 재처리하여 오일 수율을 높이는 동시에, 최종 잔사물의 양을 최소화해야 한다. 그리고 열분해 생산 오일 제품은 염소 성분이 포함된 성분과 왁스와 같은 저급유가 가능한 포함되지 않아야 하고, 냄새 및 이물질 등에 의한 색도 등에 의해 대체 연료유로 판매하는데 문제가 되지 않도록 품질을 유지해야 한다.

### 3. 실험 결과 및 토의

#### 3-1. KIER의 열분해 기술 특징

일반적으로 알고 있는 열분해 유화 공정과 한국에너지기술연구원에서 개발된 공정인 Fig. 4와 Fig. 5를 비교해보면, 기본 개념에서는 큰 차이가 없으나 세부적인 내용에서는 많은 차이가 있다[5]. 첫 번째는 용융 공정의 열원을 자체 열원 제공보다는 상당히 높은 온도



인 반응공정의 반응물을 재순환하여 용융 공정의 열원으로 사용하게 된다. 이는 열분해 공정에서 많은 운전 시간이 필요하는 용융 공정의 반응경과 시간을 획기적으로 줄이게 된다. 두 번째는 일반적으로 반응기의 작은 단면적에 간접가열에 의한 미약한 열 제공으로 분해 반응의 어려움이 있지만, 본 반응기는 넓은 단면적을 가진 긴 튜브형 반응기가 장착된 화이어 히터에 의해 다량의 복사열 제공과, 여기에 반응물의 긴 접촉시간을 가질 수 있는 순환형 분해 반응 시스템으로 반응물의 분해가 더욱 빠르게 진행된다. 세 번째로 생성물 중에 상대적으로 고비점 생성물인 왁스와 같은 저급 생성물은 최종 제품으로 활용 가치가 낮아 증류탑 하단에 수집된 후 반응기에 재순환 분해됨으로써 고급 생성유의 수율을 높이는 동시에, 공정 상의 반응물 흐름을 원활하게 한다.

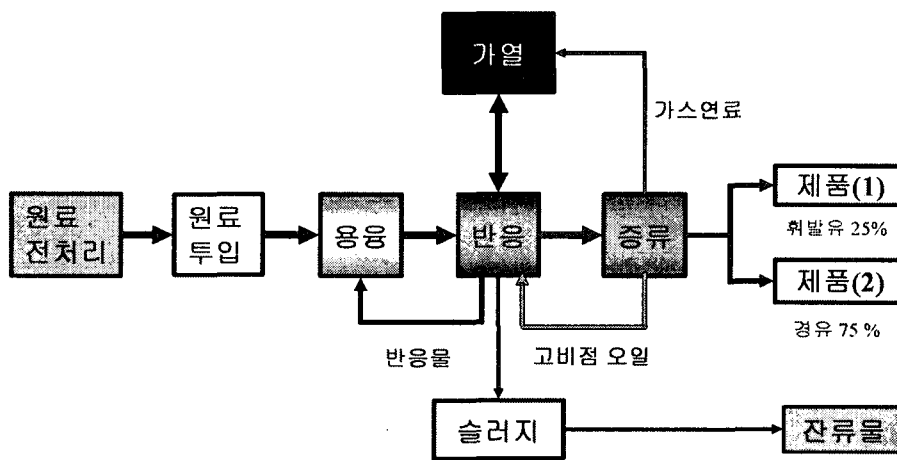


Fig. 4. Basic block diagram of pyrolysis process in KIER.

한국에너지기술연구원에서 개발된 기술의 주요 특징은 일반적으로 반응물이 고온인 동시에 고점성에 의해 용융조와 반응기 등의 정확한 양 측정을 위한 레벨 장치 설치가 어려움이 있지만, 본 공정에서는 상당히 정확하게 반응물의 위치를 알수 있는 레벨 장치가 설치, 작동하여 공정의 자동화 운전에 큰 효과를 준다. 또한 소규모인 회분식, 반연속식 공정에서 문제가 되고 있는 생성물의 질 저하와 반응 온도 조절의 어려움에 대해 본 기술은 반응물이 일정량씩 계속 투입하는 동시에, 각 단위 공정에서 원만하게 온도 조절이 가능하고, 반응물의 분해 반응이 안정적으로 일어나 원하는 생성물을 얻을 수 있도록 되어 있다. 만약 고온인 반응기에서 국부적인 가열이 이루어진다면 장치의 수명 단축과 반응물이 쉽게 코킹되어 운전 장애를 일으킬 수 있다. 하지만 본 기술은 열 공급 장치인 화이어 히터가 간접가열 방식인 복사열로 가열하여 일정한 온도를 유지할 수 있어 상대적으로 코킹 현상이 미미하고 반응기 내부 온도 분포가 균일하여 최종 생성물의 질이 일정하게 된다. 또한 반응 공정에서 주기적으로 배출되는 슬러지는 국내 소규모 회분식, 반연속식 장치에서 최대 20%정도로 많은 양이 발생되고 있고 고온상태로 배출되기 때문에 경제적인 측면과 화재 그리고 냄새 등에 의한 환경적인 문제로 슬러지를 안전하고 효과적으로 처리해야 한다. 본 기술은 밀폐된 2단 개폐형 자동화 밸브로 안전하게 주기적으로 배출하고, 수집된 슬러지는 자동화 처리 장치로 연속적으로 처리한다.

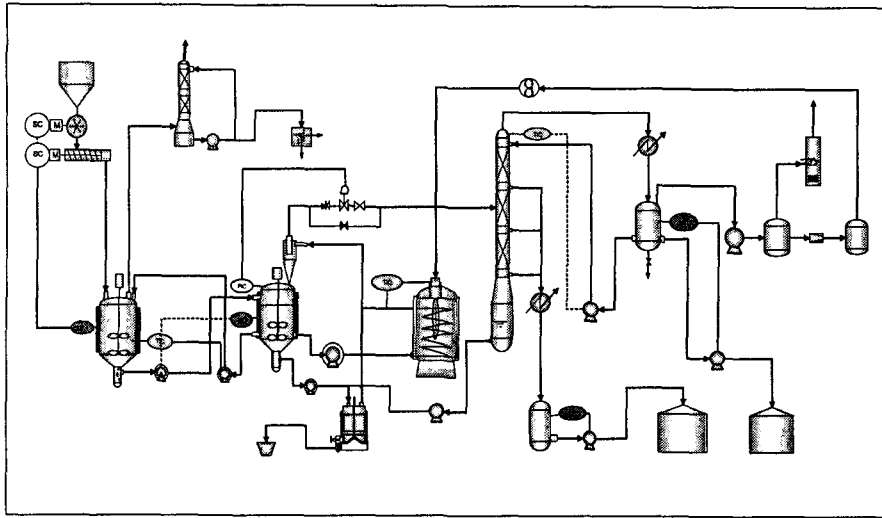


Fig. 5. Pilot plant apparatus of KIER.

### 3-2. 파이롯트 플랜트의 실험 결과

연간 300톤 규모의 열분해 파이롯트 플랜트 실험에 사용된 원료는 Table 5에 나타낸 바와 같이 폴리올레핀계 폐플라스틱인 PE, PP 그리고 PS가 무게비로 5:3:2의 혼합된 원료를 사용하였다. 원료는 시간당 약 20kg 투입하였고 고형 물질을 녹이기 위한 용융조 온도는 250-300°C에서 실시하였으며, 녹은 반응물이 오일로 분해하는 반응온도는 390-420°C에서 실시하였다. 그리고 총 반응 시간은 약 3일 동안의 정상 운전 시간 외에 초기 정상화 시간과 마지막 shut-down시간까지 포함한 약 5일 실험을 실시하였다. 이들 실험으로부터 얻은 열분해유는 증류탑의 상단과 하단의 두 부분에서 포집하였다. 이들 생성유를 비중으로 환산하여 얻은 무게에 대해 투입된 폐플라스틱 무게로 나눈 백분을 값인 오일 수율은 약 81무게%로 상당히 양호한 결과를 보였다.

Table 5. Experimental conditions of pilot plant in KIER

Experimental Parameter	Experimental Condition
Raw material	PE/PP/PS(5/3/2)
Feeding rate (Kg/hr)	about 20
Melting temperature (°C)	250-300
Reaction temperature (°C)	390-420
Reaction time (day)	5
Oil yield (wt%)	81.8

두 종류의 생성유에 대한 증류 분포는 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 증류탑 상단에서 얻은 생성유는 평균적으로 가솔린보다는 높고, 케로제인 등유보다는 낮은 끓는점 분포를 보이고 있지만, 일부 생성물은 등유보다 높은 끓는점을 보이는 것으로 증류탑의 운전 조건을 좀 더

정밀하게 운전할 필요가 있다. 그리고 증류탑 하단에서 얻은 생성유는 세 종류의 상용 오일 중 가장 높은 끓는점 분포를 보이는 디젤인 경유보다 높은 끓는점 분포를 보이고 있다. 따라서 생성물의 증류 분포는 증류탑의 운전 조건인 반응온도 분포와 압력을 조절하여 최종 원하는 제품의 끓는점 분포를 갖게 조절해야 한다.

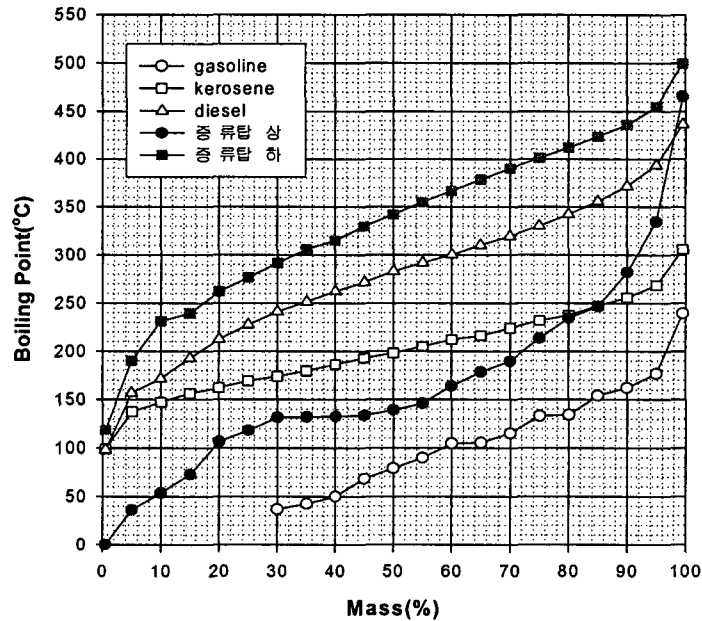


Fig. 6. Boiling point distillation of light (top) and heavy (bottom) oil products in distillation tower.

또한 두 종류의 최종 생성물에 대해 분석한 물리화학적인 특성 값들은 GR기준 값과 함께 Table 6과 Table 7에 나타냈다. 인화점을 보면 GR기준 값보다 두 생성물의 값이 낮고 유동점에서도 증류탑 상부 생성물은 상당히 낮은 반면에, 증류탑 하단의 고비점 생성물은 소폭 높게 나타났다. 이는 증류탑의 운전 조건을 좀더 최적화할 필요가 있다. 즉, 증류탑 상단에서는 저비점의 생성물만을 얻어 인화점이 낮기 때문에 판매는 어렵지만 자체 연료로 사용할 수 있고, 증류탑 하단의 고비점 생성물은 GR기준에 적합한 생성물을 얻어 판매를 해야 한다. 또한 동판 부식, 10%잔류 탄소분 그리고 회분값은 GR기준 값내에 잘 일치하고 있다. 하지만 점도와 밀도 그리고 90% 증류 온도는 증류탑 상단의 저비점 생성물의 경우 앞에서 언급한 것처럼 낮은 저비점 생성물이 얻어지기 때문에 판매보다는 자체 연료로 사용하는 것이 적절하다고 판단되고, 증류탑 상단은 일부 왁스 성분이 포함되어 점성이 높지만 저장 탱크에서 저장하여 고형화되는 왁스가 걸러지기 때문에 액상인 나머지 물질은 판매에 큰 문제가 없으리라 생각된다. 그리고 나머지 항목은 GR기준에 잘 일치하고 있다. 또한 Table 7에 나타난 4대 중금속과 수은은 두 종류의 최종 생성물에 대해 검출되지 않거나 1ppm이하로 GR기준에 잘 일치하였다.

**Table 6.** Properties of liquid product

Items	Values		
	LO (Top)	HO (Bottom)	GR
Ignition point (°C)	-	14	>40
Pour point (°C)	<-50	2.5	<-15
Copper corrosion (100°C, 3h)	1	1	<1
10% carbon residue (wt%)	0.02	0.04	<0.15
Ash (wt%)	0.002	0.007	<0.02
Kinematic viscosity (40°C)	<1.0	4.86	1.4-3.0
Density (kg/m <sup>3</sup> , 15°C)	761	828	815-855
Distillation (T <sub>90</sub> )	247	372	<325

**Table 7.** Heavy metal contents in liquid product

Heavy metal	LO (ppm)	HO (ppm)	GR value (ppm)
Cr	<1.0	<1.0	<1.0
Pb	1.0	1.0	<1.0
Cd	<1.0	<1.0	<1.0
As	<1.0	<1.0	<1.0
Hg	-	-	NO

#### 4. 결 론

국내 플라스틱 산업이 발달됨에 따라 사용후 폐기되는 폐플라스틱 발생량은 최근 연간 400만톤 이상이고, 연평균 5%이상 증가에 의해 심각한 사회 문제로 시급히 해결해야 한다. 폐플라스틱 처리 방법은 많이 이용되고 있는 매립에 대해 억제하고 있고, 또한 소각 처리는 경제적, 환경적 문제로 재활용 처리 방법을 적극 권장하고 있다. 재활용 방법으로 물질 재활용은 일부분에 대해 가능하지만, 대부분의 경우는 혼합 폐플라스틱 형태로 배출되기 때문에 열분해에 의한 대체 오일 생산 방법이 경제적인 면과 2차 환경 오염을 줄이는 환경적인 면에서 좋은 대안이 되고 있다.

한국에너지기술연구원에서 개발된 열분해 유화 공정은 자동화 공정에 의한 연속 운전으로 작은 운전 비용 및 시간당 대량 처리 그리고 높은 오일 수율 등으로 경제성이 우수하고, 또한 발생하는 gas와 슬러지는 연료로 사용하거나 재처리에 의한 최종 폐기물의 감량화로 2차 환경 오염을 최소화한 우수한 공정이다. 이 공정의 특징은 고온 및 고점성 반응물의 용융조와 반응기 등에 자동 레벨 측정장치 설치로 자동화 운전이 가능하고, 반응물의 긴 정체 시간이 요구되는 용융조에 대해 열원으로 고온인 반응물을 재순환하여 신속히 용융시키고,

원료의 정량 연속 투입과 각 단위 공정의 효과적인 온도 조절, 특히 고온인 반응기에서 화이어 히터의 간접 복사열 제공 방식과 순환 분해 방식은 생성물의 질 향상을 가져오고, 또한 주기적으로 배출되는 고온 슬러지는 2단 자동화 밸브로 안전한 배출과 자동 처리 장치로 연속적 처리하게 된다.

파이롯트 플랜트의 실험 결과는 생성 오일의 수율이 80%이상을 보였다. 두 종류의 생성 오일중 증류탑 상단의 저비점 생성물은 가솔린과 등유의 중간 정도 증류 분포를 보였고, 인화점과 유동점, 90%증류 온도 그리고 밀도 등에서는 GR기준에 미치지 않아 자체 연료로 사용하는 것이 적합하리라 판단된다. 한편 증류탑 하단의 고비점 생성물은 디젤인 경우보다 조금 높은 끓는점 분포이고, 대부분의 분석치에서 GR기준 내로 적합하여 제품으로 판매에 큰 어려움은 없으리라 생각된다. 하지만 좀 더 GR기준에 적합한 제품을 얻기 위해서는 증류탑 운전 조건을 최적화할 필요성이 있다.

### 감사의 글

이 논문은 과학기술부의 21C Frontier 연구개발 사업으로 자원 재활용 기술개발 사업단의 지원(과제번호: 2A-A-1-1)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. 산업폐기물 재활용 사업단, 2002: 생산자 책임 재활용과 플라스틱 재활용 활성화, 제 2회 재활용 국제 심포지움.
2. Lee, K.-H., and Shin, D.-H., 2003: *Catalytic Degradation of Waste Polyolefinic Polymers Using Spent FCC Catalyst with Various Experimental Variables*, K. J. Chem. Eng., 20, 89.
3. Lee, K.-H., et al., 2002: *Comparison of Plastic Types for Catalytic Degradation of Waste Plastics into Liquid Product with Spent FCC Catalyst*, Polym. Degrad. Stab., 78, 539.
4. 신대현 외 10명, 2003: 고분자 폐기물로부터 고급연료유 생산공정 실용화, 한국에너지기술연구원 연구보고서.
5. 신대현 외 4명, 2005: 무촉매 열분해 반응을 수행하는 대체 연료유 제조 장치, 특허 0508334.