



## 고분자 폐기물의 열분해 유화 실용화 기술 개발

노남선, 신대현, 이경환, 김광호, 전상구, 박소원\*, 조봉규\*\*

한국에너지기술연구원 에너지전환연구부, \*(주)코리아알앤디, \*\*자원재활용기술개발사업단

### 1. 서론

발열량이 높은 가연성 고형폐기물을 신·재생에너지로 재자원화하는 방법은 크게 직접연료화, 고형 연료화, 액체연료화, 가스연료화 등으로 나눌 수 있으며, 이 중에서 액체 연료화는 폐플라스틱, 페타이어, 페비닐, 폐유, 폐고무 등의 고분자 폐기물을 무산소 조건하에서 외부에서 열을 가하여(350~450 °C) 고분자를 구성하는 탄소 사슬을 끊어서 저분자로 만드는 열분해 반응을 통하여 액체연료로 변환시키는 방법으로서 열분해 생성유는 주로 산업용 연료유로 활용된다.

원료 전처리, 원료 투입, 용융, 열분해 반응, 생성유 정제 시스템 등으로 구성되는 열분해 유화 공정은 크게 회분식 공정, 반연속식 공정 및 연속식 공정으로 구분할 수 있으며, 열분해 과정에서는 다이옥신과 같은 유해물질이 발생되지 않고, 폐수나 폐기물 등의 2차 공해를 최소화할 수 있다. 또한 고분자폐기물이 보유한 에너지 잠재량을 부가가치가 높은 연료유의 형태로 80% 이상 회수하는 효과적인 기술로서 친환경적이고, 경제성이 높은 효과적인 재활용기술로 평가되고 있다.

고분자 폐기물의 열분해 유화기술은 국내에서 1990년대 초반부터 10여 개의 중소기업체에서 자체기술이나 외국기술의 도입으로 실증 규모의 혼합폐플라스틱 유화공정을 개발하려는 노력이 시도되어 페비닐류나 폐필름류 등을 제외한 생활계 및 사업장 고분자폐기물을 원료로 하는 열분해 유화기술에 대하여 현재 부분적으로는 실증 플랜트 수준에 접근한 것으로 평가되고 있다.

생활계의 혼합폐플라스틱으로부터 고급 대체연료유를 생산하는 연속식의 열분해 유화 공정을 개발하고 상용 플랜트의 설계기술을 확보하는 것을 최종 목표로 추진된 본 연구에서는 실험실 규모의 기초적인 열분해 실험과 10 kg/hr 규모의 Prototype Bench Scale Unit(BSU)에서 도출된 자료를 바탕으로 50 kg/hr의 Pilot Plant를 개발하여 운전하였고, 실용화 단계로서 3,000 톤/년의 처리 용량을 가진 열분해 유화 실증 플랜트를 설계하여 건설하였다.

본 내용에서는 열분해 유화 Pilot Plant의 장치 구성과 주요한 운전 결과들을 살펴보고, 실증 플랜트에 대한 설계 기준, 공정 구성 및 특징, 공정 흐름도 등을 간략히 소개하였다.

### 2. Pilot Plant 가동 실험

#### 2.1 공정 구성

고분자 폐기물 원료의 투입량이 50 kg/hr 규모로 설계된 열분해 유화 Pilot Plant는 크게 원료 정량공급 설비, 용융 설비, 반응기, 생성유 정제 및 저장설비, 폐가스 처리설비, 잔류물 배출설비 등으로 구성되어 있으며, 원료 투입부터 최종 생성물을 얻을 때 까지 각 단위 공정이 연속적으로 연결되어 있어 안정적이고 연속 운전이 가능하다. 열분해 유화 Pilot Plant는 LDPE, HDPE, PP, PS, ABS, PVC 등으로 구성된 생활계의 혼합 폐플라스틱을 원료로 하며, 열분해 오일(70%),

비응축성 가스(20 %), 수분 및 무기물(10 %)로 구성된 열분해 생성물을 70 % 이상의 수율로 생산할 수 있는 성능을 보유했다.

## 2.2 가동 실험 결과

열분해 유화 실증 플랜트의 설계와 운전에 필요한 자료를 확보하기 위하여 Pilot Plant를 대상으로 관형 반응기의 성능 및 코킹 현상 방지, 고온용 펌프의 성능 테스트, 증류 설비의 성능 보완, 슬러지 반응기의 정상 작동, 열분해 제품의 특성 및 품질 분석, 장기 연속 운전 등의 가동실험을 실시하였다.

증류탑에서 얻은 상부 생성유(LGO)와 하부 생성유(HGO)의 물성 분석치를 국내의 우수재활용 품목에 적용되는 품질 인증제도인 GR 인증제에 제시된 기준과 함께 Table 1에 비교하였다.

대부분의 분석결과가 GR 기준에 적합하나 저비점 생성물인 LGO는 10 % 잔류탄소분과 동점도에서 고비점 생성물인 HGO는 유동점, 동점도 및 90% 유출온도에서 약간의 차이를 보이고 있으며, 두 생성물의 혼합이나 증류탑의 운전 조건을 변화 등으로 LGO와 HGO의 물성을 GR 기준에 충족시킬 수 있다고 판단된다. 또한 GR 기준에서 언급된 4 대 중금속(Cr, Pb, Cd, As)은 LGO, HGO 모두 기준치 범위 내에 포함되었으며, 발열량도 경유 및 휘발유와 유사한 10,500~10,900 kcal/kg의 분석값을 보였다.

Table 1. Analysis data of liquid product

분석 항목	분석 결과						K S M
	탑상(LGO)	탑중(HGO)	GR 기준	경유	등유	휘발유	
인화점 (PM, °C)	> 40	74	> 40	> 40	> 38 (40)	-	2010
유동점 (°C)	< - 50	- 12.5	< - 15	< - 12.5	< - 15	-	2016
동판부식 (100°C, 3hr)	< 1	1	< 1	< 1	< 1.0	< 1	2018
10% 잔류탄소분 (wt.%)	0.21	-	< 0.15	< 0.15	< 0.15	-	2017
회분 (wt.%)	0.001	0.003	< 0.02	< 0.02	< 0.02	-	2044
동점도 (40°C, cst)	< 1.0	6.47	1.4~3.0	1.9~5.5	1.4~3.0	-	2014
유황분 (wt.%)	80 ppm	0.034	< 1.0	< 0.043 (1)	< 1.0	130 ppm	2027
밀도 (kg/m <sup>3</sup> , 15°C)	757.2	831.1	-	815~855	-	-	2002
90% 유출온도 (°C)	232	430	< 325	< 360	285~325	< 175	2610
발열량 (kcal/kg)	-	10,983	-	10,800	11,020	11,180	
물과 침전물 (vol.%)				< 0.02		< 0.01	
색 (세이볼트 색도)		빨강색		> +21	빨강색	노랑색	

\* GR(Good Recycled Product) : 우수재활용제품 품질인증

Pilot Plant에서 생성된 비응축성 가스의 양은 액상 생성물에 비하여 상대적으로 작은 양이지만 열분해 공정의 열원 등으로 사용할 수 있는 유용한 생성물로서 HP 6890 GC-AED와 HP6890 GC-FID로 분석한 성분 조성을 Table 2에 소개하였다. 우선 가스 생성물은 탄소수가 5개 이하가 대부분이고, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 등의 다양한 성분으로 구성되어 있다. 생성물의 분포를 보면 수소와 탄소수 1개인 메탄 그리고 탄소수 2개 성분이 약 12 ~ 13 %이고, 탄소수 3개 성분이 약 12 %, 탄소수 4개 성분이 약 17 %로 측정되었으며, 비응축성 가스의 발열량은 17,000~18,000 kcal/m<sup>3</sup> 범위로서 LNG와 LPG의 중간 범위에 포함되어 연료가스로 활용이 가능한 것으로 판단된다.

Table 2. Analysis of non-condensable gas produced in pilot plant

성분	농도 (vol.%)	발열량 (kcal/Nm <sup>3</sup> )	성분	농도 (vol.%)	발열량 (kcal/Nm <sup>3</sup> )
CH <sub>4</sub>	12.6	1077.6	c-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.38	102.7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	9.79	1632	1,3-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	0.09	23.9
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.55	499.4	C <sub>5</sub>	9.45	3299.8
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	9.91	2160.6	C <sub>6</sub>	2.82	1170.8
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	15.9	3264.0	C <sub>7</sub>	0.24	114.7
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.19	336.9	H <sub>2</sub>	1.78	45.4
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3.22	912.8	CO	0.66	19.1
t-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.39	105.1	CO <sub>2</sub>	8.21	-
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2.44	661.9	O <sub>2</sub>	0.68	-
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	9.91	2666.6	N <sub>2</sub>	1.12	-
전체 발열량: 18,340 kcal/Nm <sup>3</sup>					

### 3. 실증 플랜트의 설계 및 건설

#### 3.1. 설계 기준

열분해 유화 실증플랜트는 Table 3에 나타낸 바와 같이 원료 투입량으로 3,000 톤/년을 기준으로 설계되었으며, 크게 용융 반응기, 분해 반응기, 원료 중의 열가소성 폐플라스틱 및 무기질 함량은 각각 88 %와 5 %를 기준으로 하였고, 생성유의 수율은 68 %로 예측하였다. 열분해 생성유 중에는 비점이 140 °C 이상인 성분이 70 % 정도 함유되어 있고, 열분해 부산물인 슬러지의 탄소 함량은 10 % 미만을 기준으로 하였다. 또한 튜브 반응기, 슬러지 반응기로 구성되는 반응 시스템의 온도는 310~430 °C 범위로 결정하였다.

Table 3. Design basis for demonstration plant

항 목	내 용
플랜트 용량	■ 3,000 톤/년 (417 kg/hr)
반응기 온도	■ R-01 : 310 °C, R-02 : 310 °C, R-03 : 420 °C, R-04 : 430 °C
원료 물질	■ 폐플라스틱 : 88 % (367.0 kg/hr) ■ 수분 : 7 % (29.2 kg/hr) ■ 무기 물질 : 5 % (20.8 kg/hr)
생성물 조성	■ 오일 수율 : 68.1 % (284.0 kg/hr) ■ 연료 가스 : 18.3 % (76.3 kg/hr) ■ 수분 : 6.6 % (27.5 kg/hr) ■ 무기 물질 : 7 % (29.2 kg/hr)
열분해 오일의 분포	■ 저비점 오일 : 폐플라스틱의 5 % (비점 < 100 °C) ■ LGO (상부 생성유) : 폐플라스틱의 25 % (비점 < 140 °C) ■ HGO (하부 생성유) : 폐플라스틱의 70 % (140 °C < 비점 < 400 °C)
공정 안정성	■ 공정안전관리(PSM) 제도 적용 : 산업안전보건법 제49조의 2
기 타	■ R-01 배출가스 : 원료의 7.65 % ■ 배가스 열량 : 2,300 kcal/kg ■ 원료 및 생성물 보관 : 7 일 ■ 슬러지의 탄소 성분 : 10 % 이하

### 3.2 공정 흐름 및 구성

실증플랜트의 전체적인 공정은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 크게 원료의 정량공급 시스템, 용융 시스템, 반응 시스템, 슬러지 처리 시스템, 증류 시스템, 비응축성 가스의 처리 시스템, 생성유의 정제 및 저장 시스템, 기타 시스템 구성하였으며, 반응공정에 사용되는 반응기로는 연속탱크고반형 반응기(CSTR)와 Fired Heater 방식의 튜브형 반응기(Tubular Reactor)를 채택하였다.

전체적인 공정을 살펴보면 우선 원료 이송장치와 정량공급 장치를 통하여 1차 반응기(용융 반응기)로 투입된 폐플라스틱 원료는 열매체 오일에 의하여 310 °C 정도의 온도에서 용융된 후에 다시 CSTR 형식의 2차 반응기(분해 반응기)로 공급되어 3차 반응기(관형 반응기)에 의해서 최고 420 °C 의 온도로 가열되는 반응물이 펌프로 순환되면서 열분해 반응이 진행되어진다. 300 °C 정도의 온도로 용융된 폐플라스틱 반응물을 열분해 시키는데 필요한 열량을 공급하는 역할을 담당하는 3차 반응기는 Fired Heater 형식으로 설계되었으며, 생성유와 비응축성 가스의 일부를 원료로 하여 시간당 600,000 kcal의 열량을 공급할 수 있도록 제작되었다.

2차 반응기 상부에 설치된 기/액 분리기에서 분리된 가스는 증류탑에서 상부 및 하부생성유로 분리되고, 열분해 반응 후에 발생하는 슬러지는 2차 반응기의 하부에 설치된 2기의 4차 반응기(슬러지 반응기)를 이용하여 탄소 함량이 10 wt.% 이하가 되도록 다시 열분해 시킨다. PVC와 같은 Cl을 함유한 폐플라스틱 때문에 1차 반응기에서 배출되는 HCl 가스는 HCl 세정장치와 소각 장치를 이용하여 처리되도록 하였다.

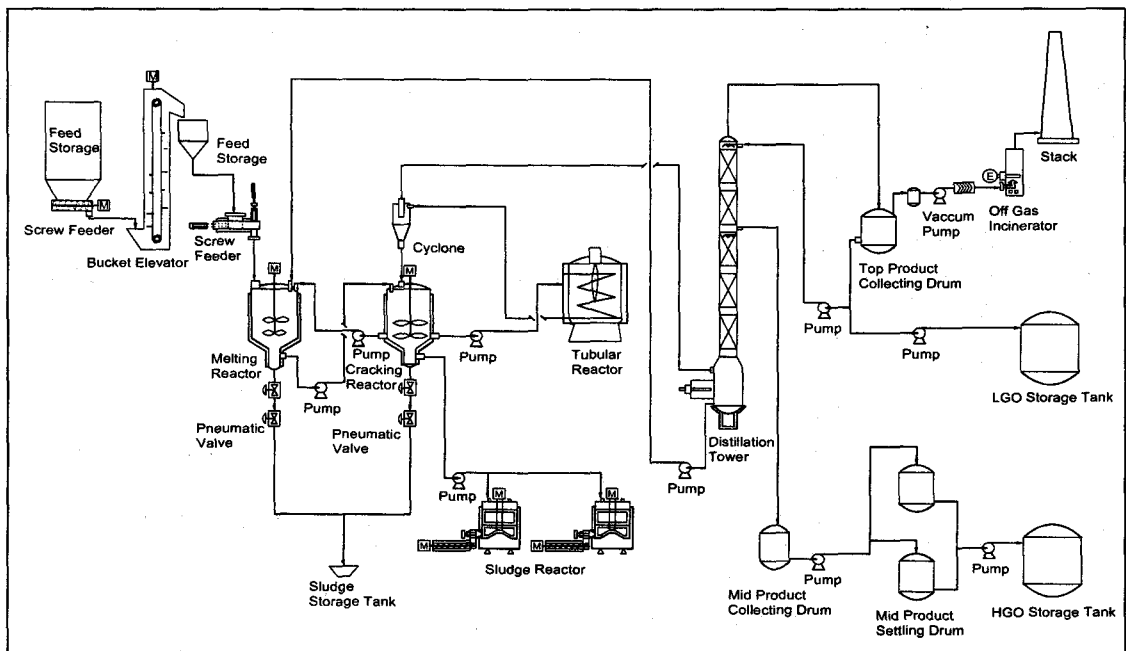


Fig. 1. PFD of demonstration plant.

### 3.3 물질 수지

Fig. 2는 실증 플랜트에 대한 전체적인 물질 흐름을 단위공정별로 표시한 것으로서 우선 폐플라스틱이 88 %, 수분이 7 %, 무기물이 5 %로 구성된 유화 원료는 300 °C 정도의 온도로 가열

되는 용융 반응기에서 1차적으로 용융되면서 원료 중의 일부는 열분해되어 저비점 성분들은 1차 냉각기를 거쳐 가스 압축기로 이송된다"

용융 반응기에서 발생하는 슬러지들은 무기물이 대부분으로서 용융 반응기의 하부로 모아져서 슬러지 반응기로 이동하여 분해 반응기에서 배출되는 슬러지와 함께 470 °C 정도의 온도에서 다시 열분해하여 분해가스를 증류탑으로 보낸다. 최종적으로 슬러지 반응기에서는 유화 공정에 투입된 원료 중에 함유된 전체 무기물 합량에 해당하는 33 kg의 무기물이 슬러지 형태로 발생된다.

용융 반응기에서 분해 반응기로 이송된 용융 플라스틱은 관형 반응기에서 공급되는 에너지에 의해서 열분해 반응이 진행되어 30 %의 경질유와 70 %의 중질유로 구성되는 연료유가 증류탑을 통하여 296 kg/hr의 유량으로 생산된다. 가스 압축기에서 압축되어 공정용 원료로 사용되는 비응축성 가스는 원료 투입량의 18.3 %에 해당하는 76.3 kg의 양이 시간당 생산된다.

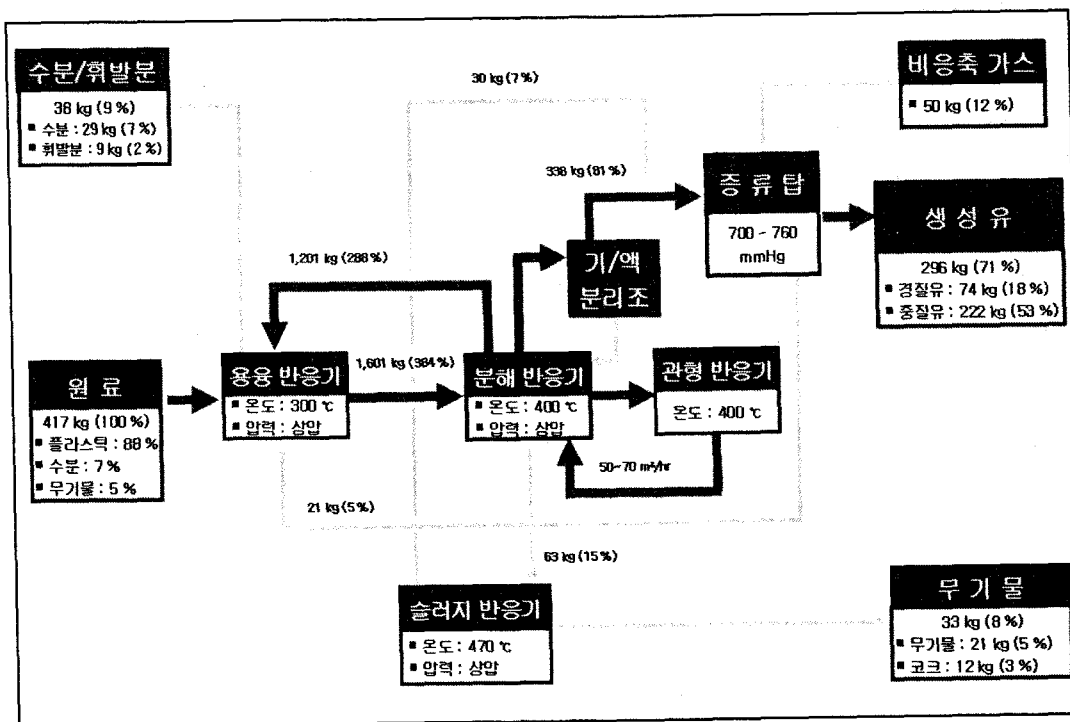


Fig. 2. Mass balance of demonstration plant.

#### 4. 결과 종합

고분자 폐기물 원료의 투입량이 50 kg/hr 규모로 설계된 연속식의 열분해 유화 Pilot Plant는 단위 공정들의 보완과 개조작업을 거친 후에 고온용 순환펌프의 성능 테스트, 슬러지 반응기의 가동, 열분해 제품의 물성 및 품질 분석, 장기 연속운전 등의 가동 실험을 실시한 결과 GR 기준을 만족하는 연료유와 17,000~18,000 kcal/m<sup>3</sup> 범위의 연료가스를 70 % 이상의 수율로 생산할 수 있는 성능을 나타냈다. 또한 원료 공급, 용융, 반응기, 슬러지 처리, 증류, 연료 가스의 처리, 생성유의 정제 및 저장 등의 단위 공정으로 구성되는 3,000 톤/년 규모의 열분해 유화 실증 플랜트는 공정 구성과 상세설계를 거쳐서 건설이 완료되었으며, 현재 시운전중이다.

## 후기

본 연구는 21세기 프론티어연구개발사업 중 자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. 신대현 외 : "고분자 폐기물로부터 고급연료유 생산공정 실용화", 과학기술부 최종연구보고서, 372 pp. (2003).
2. 신대현 외 : "고분자 폐기물의 연속식 열분해 유화 기술 개발", 과학기술부 최종연구보고서, 324 pp. (2006).
3. 노남선 외 : "폐플라스틱의 열분해 유화 기술 개발", 한국신·재생에너지학회지, 제2권, 제2호, pp. 118~125 (2006).
4. 김동찬 : "폐플라스틱의 연료유화 특성 및 상용 플랜트화 기술의 평가", 한국폐기물학회지, 제19권, 제6호, pp. 637~647 (2002).
5. 이경환 외 : "혼합폐플라스틱의 열분해에 대한 1톤/일 규모의 연속식 Pilot Plant의 성능 연구", 한국폐기물학회지, 제21권, 제6호, pp. 579~587 (2004).
6. 이경환, 신대현 : "열가소성 폐플라스틱의 열분해에 의한 오일 생산에서 플라스틱 종류의 영향", 한국폐기물학회지, 제21권, 6호, pp. 646~651 (2003).
7. 환경부 : "전국 폐기물 발생 및 처리현황", 행정간행물 (2000~2004).
8. 최창식 외 : "중장기 대체에너지 기술개발 및 보급 기본계획 수립방안 연구", 산업자원부 연구보고서, 370 pp. (2003).
9. Dermirbas, A. : "Pyrolysis of Municipal Plastic Waste for Recovery of Gasoline-range Hydrocarbons", J. Anal. Appl. Pyrolysis, Vol. 72, pp. 97~102 (2004).
10. Murata K., Hirano Y., Sakata Y., Uddin M. A. : "Basic study on a continuous flow reactor for thermal degradation of polymers, J. Anal. Appl. Pyrol., Vol. 65, pp. 71~90 (2002).
11. Vasile C., Pakdel H., Mihai B., Onu P., Darie H., Ciocalteu S., "Thermal and catalytic decomposition of mixed plastic, J. Anal. Appl. Pyrol., Vol. 57, pp. 287~303 (2001).
12. Lee K.-H., Noh N. S., Shin D. H., Shin Y. H. : "Comparison of plastic type for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with spent FCC catalyst, Polym. Degrad. and Stab., Vol. 78, pp. 539~544 (2002).
13. 국립기술품질원 : GR 품질 규격, "폐플라스틱을 사용하여 제조한 유류 (M-2101)"