

혼합 페플라스틱의 유동층 열분해

최 정 욱

1. 배경 및 생분해성의 정의

페플라스틱의 급속한 증가에 따라 이에 따른 적절한 처리 방법이 심각한 사회 문제로 대두되고 있다. 최근 페플라스틱을 환경 오염이 없으며 연료 또는 석유 자원으로서 재자원화할 수 있는 기술로서 열분해 공정 기술에 관심이 모아지고 있다.

본 연구에서는 유동층 반응기를 이용한 열분해 파일로트 플랜트(20 kg/hr 처리규모)를 건설하고, 혼합 페플라스틱(PE/PP/PS)의 열분해 연구를 수행하였다. 열분해 온도 650~700 °C에서 공기가 차단된 상태에서 혼합 페플라스틱을 열분해하여 35~45 wt%의 오일 회수율을 얻었다. 발생 가스는 열분해 반응기의 열 공급원인 연료 가스로 사용 가능하였으며, 오일 생성물 중 70 wt% 이상이 BTX와 같은 방향족 성분으로서 석유 자원으로서의 회수 가능성을 보여 주었다.

플라스틱 산업의 급속한 발전과 산업 활동의 증가에 따른 플라스틱의 생산 및 소비가 최근에 이르러 크게 증가하고 있다. 우리 나라의 경우 '95년도 국내 플라스틱 생산량은 627만톤이고, 이 중 349만톤이 사용되어졌으며 이에 따른 페플라스틱의 발생량도 283만톤으로 매년 12%의 증가 추세를 보이고 있다.¹ 특히 페플라스틱은 종량제 및 분리수거 실시 이후 배출량이 크게 증가하고 있으며, 재활용율이 낮아서 이들의 처리가 사회 문제화되고 있다.²

일반적으로 페플라스틱의 처리는 소각이나 매립에 의존하여 오고 있으나 소각의 경우 다이옥신과 같은 유해한 물질이 배출되어 환경오염의 원인이 되며, 매립은 매립지의 부족 및 썩지 않으므로 지반의 불안정 등의 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 환경오염을 줄이고 자원의 재활용 측면에서 열분해에 의한 연료유 또는 석유자원으로서의 회수에 대한 기술이 주목받고 있다.^{3,4}

본 연구에서는 혼합 페플라스틱을 유동층 열분해 반응기를 이용하여 열분해하여 오일 및 가스를 회수하기 위한 공정을 개발하기 위한 연구로서 20 kg/hr인 연속 처리 규모의 파일로트 플랜트를 건설하여 상업화 설계를 위한 기본 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 실험 장치

본 연구에서 사용된 파일로트 플랜트의 장치 개략도는 그림 1과 같으며 유동화에 필요한 가스는 플라스틱의 열분해 시 발생된 열분해 가스를 컴프레서를 이용하여 순환하도록 설계되었다. 유동층 반응기는 직경 450 mm, 높이 650 mm의 유동층부와 직경 600 mm, 높이 1000 mm의 free board로 나누어져 있으며 유동층 하부에는 분산판이 설치되어 있다. 열분해에 필요한 열을 공급하기 위하여 4개의 튜브 형태의 가스버너가 유동층 내에 설치되어 유동층 내의 온도를 600~800 °C까지 운전할 수 있도록 되어 있다.

페플라스틱은 파쇄기에서 5~10 mm의 크기로 파쇄하

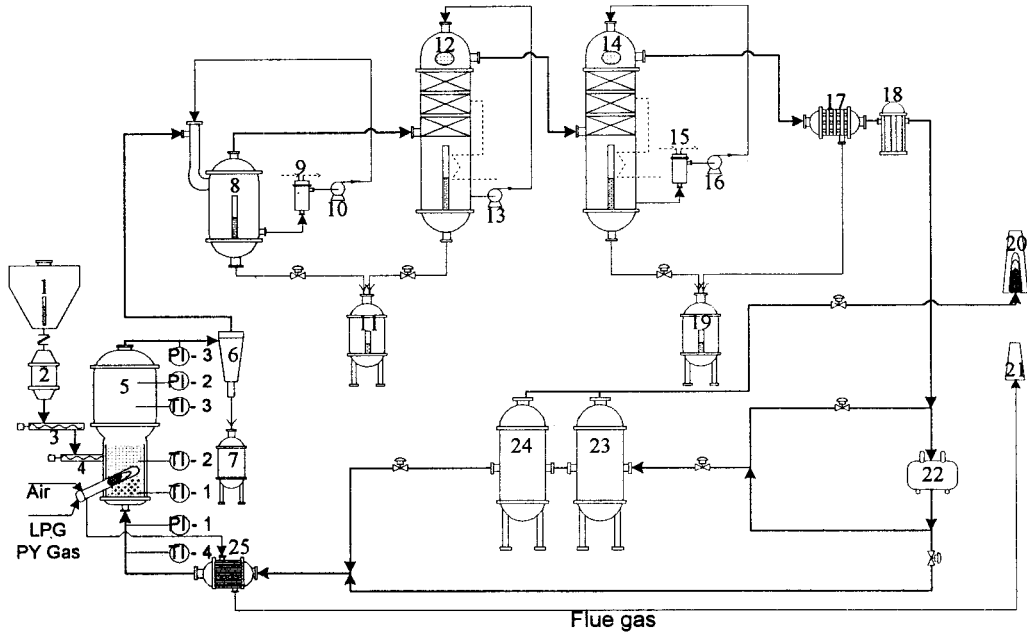


최정욱

- 1979 연세대학교 화공과(학사)
- 1981 서울대학교 화공과(석사)
- 1981~1986 럭키중앙연구소 연구원
- 1986~1991 독일 Stuttgart대(박사)
- 1992~ 현재 LG 기술원 화학공정 연구센터 책임연구원

Pyrolysis of Mixed Waste Plastics in a Fluidized Bed Reactor

LG기술원(Junguk Choi, LG Chem. Research Park, Chemical Process & Catalysis Research, P.O. Box 61, Yu Song Science Town, Taejon 305-380, Korea)



- | | | | | |
|----------------------|----------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|
| 1. Silo | 6. Cyclone | 11. Reservoir tank- I | 16. Pump- II | 21. Chimney |
| 2. Hopper | 7. Ash tank | 12. Packed column- I | 17. Mist separator | 22. Compressor |
| 3. Screw feeder- I | 8. Quench cooler | 13. Pump- II | 18. Filter | 23. Gas storage tank- I |
| 4. Screw feeder- II | 9. Heat exchanger- I | 14. Packed column- II | 19. Reservoir tank- II | 24. Gas storage tank- II |
| 5. Pyrolysis reactor | 10. Pump- I | 15. Heat exchanger- II | 20. Flare stack | 25. Pre-Heater |

그림 1. Schematic diagram of fluidized bed pyrolysis pilot plant (LG Chem. Research Park, 1997).

여 사일로(1)에 저장하고 스크류 피더 (3, 4)를 통하여 연속적으로 유동층 반응기(5)의 내부로 공급되어 진다. 유동층 내부로 공급되어진 폐플라스틱은 열분해하여 증기화한 다음 사이클론 (6)에서 분진 및 카본과 같은 무기물질이 제거된 다음 가스세정장치(8)를 통과하면서 오일 성분이 응축된다. 가스세정장치는 냉각용 오일을 펌프로 순환하여 열분해 가스를 효과적으로 냉각하여 응축성 오일을 응축시킨다. 응축된 오일은 하부의 오일 수집조 (11)에 모아진다. 가스세정장치를 통과한 열분해 가스는 약 50~70 °C로 냉각되어 지고 통과하면서 잔여 응축성 물질은 두 개의 저온 콘덴서(12, 14)를 통과하면서 전량 응축되어 오일 수집조(11, 19)에 수집된다. 저온 콘덴서는 내부에 팩킹 물질이 충전되어 있으며 하부에서 펌프로 냉각용 오일을 순환하여 열분해 가스 중 응축성 오일을 효과적으로 응축되도록 한다. 효과적인 오일 회수를 위하여 콘덴서의 자켓에 냉매를 순환시켜 -10 °C로 유지한다. 응축이 완료된 가스는 가스 필터(18)를 통과한 후 컴프레서를 통하여 일부는 반응기의 하부로 유동화 가스로 순환시키고 잉여 가스는 가스탱크(23, 24)에 수집하여 반응기 내의 가스버너의 연료로 공급된다.

본 공정의 특징은 공정 전체가 공기와 차단된 상태에서 운전함으로써 유해 가스의 배출이 전혀 없으며, 발생된

가스는 자체 유동화 가스 또는 반응기의 연료가스로 사용됨으로써 별도의 에너지원이 필요치 않다. 파일럿 플랜트의 전 공정은 컴퓨터 제어로 자동화되어 운전 중의 모든 공정 데이터는 컴퓨터에 저장되어진다.

2.2 실험 방법

2.2.1 폐플라스틱 시료

파일럿 플랜트의 운영을 위한 실험 시료로서 주변에서 발생하는 폐플라스틱을 그대로 사용하였다. 일반적으로 플라스틱 폐기물은 혼합된 형태로 수거되며, 가정에서 배출되는 일반 폐기물의 경우 PE, PP, PS가 주류를 이루고 있기 때문에 실험의 정량성을 위하여 PE, PP, PS 폐기물을 각각 임의의 비율로 혼합하여 실험에 사용하였다.

PE의 경우 삼부병 등 성형 공장에서 발생하는 격외품을 파쇄기로 5~10 mm의 크기로 파쇄하여 사용하였으며, PP는 사출 성형기의 성형 과정에서 발생하는 폐기물 또는 자동차 범퍼 폐기물을 같은 방법으로 파쇄하여 사용하였다. PS는 페스티로폼 수집장에서 감용화하여 피상(ingot) 형태로 만든 것을 분쇄하여 각각 혼합하였다.

표 1은 본 연구에서 수행된 파일럿 플랜트 운전에서 사용된 혼합 폐플라스틱의 조성을 나타내었다.

2.2.2 운전 방법

파일럿 플랜트 공정 내의 무산소 분위기를 구축하기

표 1. Composition of Feed Material

Composition(wt%)	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
PE	60	40	40	40	70
PP	20	37*	37	37	
PS	20	23	23	23	30
Total	100	100	100	100	100

* Car interior material.

위하여 질소를 이용해 퍼지하여 산소를 배제한 다음 LPG 가스를 이용하여 가스버너를 작동시키고 반응기 내의 온도를 원하는 온도로 제어한다. 컴프레서를 가동하여 계 내의 가스를 순환시킨다. 가스세정장치와 저온 콘텐서 내의 냉각용 오일을 펌프로 작동하여 폐플라스틱을 유동층 반응기 내부로 투입한다.

반응기 내부로 투입된 폐플라스틱은 열분해되어 열분해 증기화한 다음 응축 장치를 거쳐 오일과 가스로 분리되고, 가스탱크 내에 열분해 가스가 일정량 수집되면 가스버너의 연료가스를 열분해 가스로 전환한다.

공정 내의 모든 운전 변수는 컴퓨터 제어 시스템에 저장되고 모니터링이 가능하므로 반응기 내의 온도, 압력 변화 등을 주시하여 유동층 반응기의 운전 상태를 감시한다.

2.2.3 운전 조건

혼합 폐플라스틱의 조성 및 열분해 온도 조건에 따른 각각의 운전 조건을 표 2에 나타내었다. 반응기 내의 체류 시간은 폐기물이 유동층에 투입되어 용융된 후 열분해하는 시간과, 유동층을 통과한 열분해 가스가 유동층 상단의 자유 이동공간(free board)을 통과하면서 2차적으로 분해 반응이 일어나는 체류 시간으로 나누어 볼 수 있다. 반응기 내의 총 체류 시간은 약 10초 내외이며, free board에서의 체류 시간은 유동층에서 보다 약 5배에 이르는 것으로 나타났다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 물질 수지

실험의 정량성을 확인하기 위하여 매 실험 후 오일 수집조에 수집된 생성 오일을 취하여 무게를 정량하였다. 생성 가스의 경우 유량계를 통하여 가스량을 환산하였다. 각 실험에 따른 투입 폐기물에 대한 생성 물질의 수지를 표 3에 나타내었다.

투입량에 따른 생성 물질의 오차는 파이프트 플랜트 내의 장치에 침적되어 남아 있는 양이나 유량계 등의 측정 오차에 기인한 것으로 볼 수 있다.

3.2 생성물 분석

3.2.1 가스 분석

열분해 시에 발생되는 가스의 조성 분석을 위하여 가스 샘플백을 이용하여 취한 다음 GC(HP 6890)를 이용하

표 2. Pyrolysis Condition of Mixed Waste Plastics in a Pilot Trial

Parameter	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
Reactor					
temperature(°C)	640	650	670	700	670
pressure(mbar)	65	82	85	90	65
Feed					
total mass(kg)	100	60	76.4	60	70
feed rate(kg/hr)	15.38	6.92	8.08	12	8.08
operation time(hr)	6.5	8.67	10	5	8.67
Fluidizing gas					
flow rate(m ³ /hr)*	110	112	114	143	114
Fluidizing sand					
mass(kg)	150	150	150	150	150
size(mm)	0.3~0.5	0.3~0.5	0.3~0.5	0.3~0.5	0.3~0.5
Residence time					
fluidizing bed(s)	1.76	1.76	1.7	1.36	1.7
free board(s)	8.76	8.67	8.48	6.78	8.48
total(s)	10.52	10.4	10.18	8.14	10.18

* Under reaction condition.

표 3. Mass Balance

Experiments	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
Temperature(°C)	640	650	670	700	670
Residence time(s)	10.52	10.4	10.18	8.14	10.18
Input feed(kg)	100	60	76.4	60	70
Output					
Pyrolysis gas(kg)	43.1	29.8	45.7	38.8	41.1
Oil(kg)	47.4	24.8	28.4	21.6	29.9
Solid(kg)*	1.5	0.3	0.6	1.5	0.6
Total(kg)	92.0	54.8	74.7	61.9	71.6
Lost(kg)	8.0	5.2	1.7	-1.9	-1.6
Deviation(%)	-8.00	-8.67	-2.00	3.21	2.33

* Captured in cyclone.

표 4. Gas Product Composition of Mixed Waste Plastics Pyrolysis

Components(vol%)	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
CH ₄	63.08	55.01	57.32	56.42	52.99
C ₂ H ₄	20.33	16.81	18.00	21.45	22.24
C ₂ H ₆	10.06	17.83	15.66	12.00	15.96
C ₃ H ₆	5.96	10.35	9.08	8.59	8.8
C ₄ -HC	0.57	-	-	1.53	-
Total	100	100	100	100	100

였다. 분석 컬럼으로 Porapak-T(1/8", 6ft)와 Porapak-QS(1/8", 12ft)를 직렬로 연결하여 사용하였고, 검출기는 TCD(thermal conductivity detector)를 사용하였다. 분석상 검출되는 주성분은 수소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로필렌, C₄탄화수소 등의 성분들이다. 각 실험에서 분석된 가스의 조성을 표 4에 나타내었다.

가스 생성물의 대부분은 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌과 같은 탄화수소 성분으로 나타났으며, 전체 생성물의 40~60 wt%로서 열분해 온도 및 시료의 조성에 의해 주된 영향을 받음을 알 수 있다. 연구자들의 보고에서 PE와 PP같은 고분자 화합물은 카본과 카본 사이의 결합 구조가 깨어져서 지방족 화합물이 생성되는 것으로 알려져 있다.

반면에 PS의 경우 벤젠 고리핵의 결합에너지에 비해 스티렌 단량체간의 축쇄 구조 결합이 훨씬 낮기 때문에 단량체 형태의 오일 수율이 높으며 가스의 발생량은 적은 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 혼합 페플라스틱 중 PE와 PP의 함량이 각각 70~80 wt%에 달하기 때문에 가스의 함량이 상대적으로 많은 결과를 나타내었다. 특히 같은 시료 조성에 있어서 온도에 따른 가스 발생량(P2~P4)은 온도가 올라감에 따라 가스의 발생량이 많아짐을 알 수 있다. **그림 2**에 온도에 따른 열분해 가스의 조성을 나타내었다. 열분해 온도가 높아짐에 따라 메탄 및 에틸렌의 조성이 높아지는 것은 열분해 반응이 더 진행되어 저분자화하는 것으로 예측된다.

3.2.2 생성 오일 분석

생성 오일 분석을 위하여 비점 분포 및 오일 성분 분석의 두 가지 방법을 수행하였다. 비점 분석은 ASTM D285(Distillation of crude petroleum)에 준하여 단순 증류하여 비점 분포를 조사하였다. Pilot 실험 P-1에서 생성된 오일의 비점 분포에 대한 누적비를 **그림 3**에 나타내었다.

표 5에는 증류 온도 구간별 증류된 오일량을 표시하였다. 280 °C 이상의 고비점을 갖는 증류 잔류물은 전체

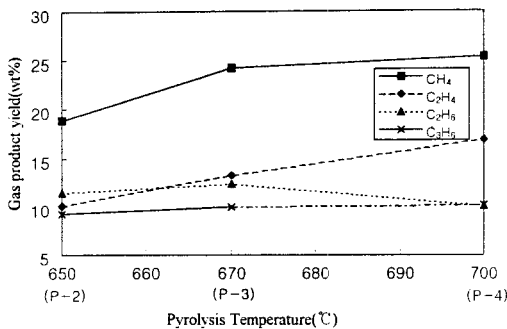


그림 2. Effect of the pyrolysis temperature on the product yield.

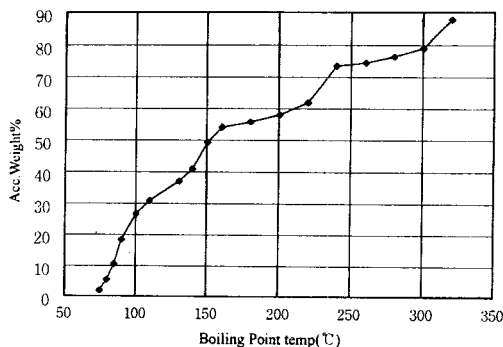


그림 3. Boiling point distribution of product oil (P-1).

오일 성분 중 약 24 wt%에 달하였다.

생성 오일의 성분 분석을 위하여 분리가 어려운 280 °C 이상의 증류 잔류물을 제외하고 GC를 이용하여 분석하였다. 분리용 컬럼은 HP-Innowax capillary 컬럼 (0.32mm×60m×0.5μm film thickness)을 사용하였다. 검출기는 FID(flame ignition detector)를 사용하였으며, 방향족 성분의 검출에 유리하다.

각 실험에서 생성된 오일의 성분을 **표 6**에 나타내었다.

3.2.3 생성 오일 중 금속 이온 분석

생성 오일 중 금속 이온 함유량을 분석하기 위하여 EDS(energy dispersive spectrometer, Oxfpre Instrument, LINK ISIS ver.3.0)와 ICP(ion coupled plasma, GBC Integra XMP)를 이용하여 잔류 이온 성분 분석을 하였다. 탄소를 제외한 무기물 회분의 총량은 410 ppm이었으며 **표 7**에 금속 성분의 이온 분석 결과를 나타내었다.

금속 성분 중 Si, Ti 등과 같은 성분은 유동화 매질인 모래의 분진이 유동화 가스와 함께 동반되어진 것으로 판단되며, 유해한 중금속 성분은 오일 중에 검출되지 않았다.

유동화 가스는 발생하는 열분해 가스를 유동층 내로 순환시킴으로써 생성 오일의 방향족 성분 수율을 극대화할 수 있음을 알 수 있었다. 생성 오일 중 벤젠, 톨루엔, 지일렌과 같은 방향족이 주성분을 이루고 있으며 이들은 전체 오일 성분 중 70~80 wt%를 차지하고 있었다.

표 5. Oil Fraction of the Distillation Range(P-1)

Cut range temperature(°C)	Weight%	Yield(wt%)*
amb.~150	49.33	23.38
150~200	8.76	4.15
200~280	18.29	8.67
over 280	23.62	11.20
Total	100	47.40

Initial boiling point : 75 °C, *Based on the initial input feed.

표 6. Composition of the Oil Product in Pyrolysis Trial

Components(vol%)	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
C ₅ -HC	4.85	-	-	-	-
Benzene	8.21	13.06	11.73	16.08	17.96
Toluene	10.51	24.37	20.10	13.39	15.92
Styrene	21.77	30.50	35.81	23.36	37.04
Methyl styrene	2.17	2.69	2.80	1.64	2.95
Indene	1.37	1.79	2.23	3.00	2.67
Naphthalene	1.14	1.50	3.85	5.97	3.91
Methyl naphthalene	0.17	-	-	3.39	0.61
Heavy residue(b.p>280 °C)	49.83	26.09	23.49	33.19	18.92
Total	100	100	100	100	100

표 7. Metal Ion Analysis of Product Oil(P-1)

Components	Si	Ti	Al	Fe	K	Ca	Zn	Others	Total
wt%	9	37	2	2	2	2	6	40	100
ppm	36.9	151.7	8.2	8.2	8.2	8.2	24.6	164	410

플라스틱의 열분해는 여러 연구자들의 보고에서와 같이 용융 과정과 화학 결합의 분해 과정이 연쇄적으로 일어난다.⁵ 화학 결합의 분해 과정은 카본과 카본 사이의 주쇄 또는 측쇄 분해를 일으키며 free radical을 거쳐 여러 화학 반응을 동시에 수반함으로써 벤젠 고리와 같은 방향족 성분이 생성되는 경우도 있다.⁷ 폴리스티렌의 경우 주쇄 분해를 일으키는 폴리올레핀에 비해 낮은 결합력을 갖는 측쇄 분해가 주로 일어나게 되어 단량체의 회수율이 높다.⁶

그림 4는 온도에 따른 오일 생성물의 조성 분포를 나타낸 그림이다. Sinn의⁸ 연구 결과에서와 같이, 온도가 높을수록 스티렌 단량체는 분해에 의해 수율이 감소하며, 벤젠의 수율은 증가하는 반면 톨루엔의 수율은 감소하는 경향과 일치한다.⁹ 나프탈렌과 같은 이중고리 화합물은 벤젠으로부터 라디칼 형성 메커니즘에 의해 생성되며 온도가 높아질수록 반응이 진전되어 biphenyl 또는 terphenyl로 진행된다.⁷ 따라서 나프탈렌의 수율은 온도가 높아짐에 따라 그림 4에서와 같이 증가한다.

온도에 따른 오일 및 가스 생성물의 수율 관계를 그림 5에 나타내었다. 동일한 조성을 갖는 혼합 폐플라스틱의 경우 열분해 온도가 높아질수록 분해가 진행되어 가스 생성물의 수율은 올라가고 반면에 오일 생성물의 수율은 감소함을 알 수 있다.

3.2.4 고체 분석

유동화 gas와 함께 열분해 시 분해되지 않는 무기물이

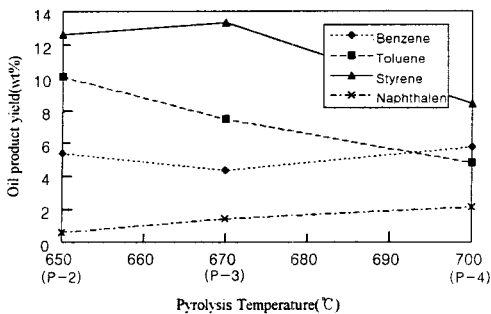


그림 4. Effect of the pyrolysis temperature on the product yield.

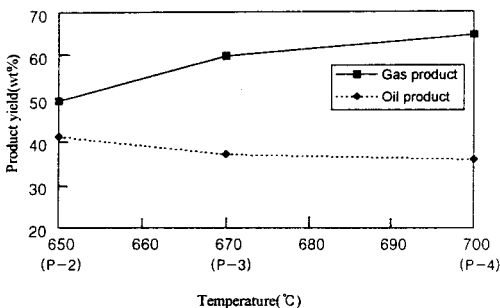


그림 5. Yield of pyrolysis product as a temperature.

나 모래에 의한 분진은 사이클론에서 포집된다. 실험 종료 후 사이클론에 포집된 분진을 채취하여 금속 이온 분석을 하였다. 탄소 함량은 시료를 TGA(thermogravimetric analysis, Perkin Elmer TGA7)를 이용하여 공기 분위기하에서 800 °C 까지 승온하여 탄소가 제거되는 감량을 측정하였다. 여기서 감량된 탄소 질량은 46.2 wt% 이고 나머지 제거되지 않은 무기물은 53.8 wt%를 나타냈다. 사이클론에서 회수된 고형 물질 중 탄소를 제외한 무기물의 함량은 표 8에 나타내었다. TGA로부터 얻은 무기 성분들의 양을 시료질량 100을 기준으로 환산하여 시료에 포함된 무기물의 wt%를 나타내었다.

3.3 파일럿 플랜트 운전 변수 분석

파일럿 플랜트의 모든 운전 변수는 컴퓨터에 의해 제어되고 감시, 관리되도록 설계되어 있으며 운전 중의 온도, 압력 등 주요 데이터는 컴퓨터에 저장된다. 따라서 운전 중에 발생하는 특이 현상이나 모든 공정 변화는 데이터 분석을 통하여 파악할 수 있으므로, 공정의 안정성 등을 판단할 수 있다.

본 연구에 있어서 공정 내의 주요 변수인 유동층 반응기 내의 온도, 압력 분포를 분석하여 파일럿 플랜트의 운전 안전성을 컴퓨터에 저장된 데이터를 통하여 판단하였다.

3.3.1 반응기 내의 온도 분포

반응기 내의 온도를 측정하기 위하여 3개의 열전대를 반응기 내의 분산판 위(TI-1), 유동층 내부(TI-2), 유동층 상부(free board, TI-3)에 각각 설치하여 운전 중 반

표 8. Metal Ion Analysis of Solid Material Captured in the Cyclone

Components (wt%)	Si	Ti	Al	Fe	K	Ca	Na	Mg	Cr	Others* (wt%)	Total (wt%)
Sand	39	-	4	0.4	6	-	0.7	-	-	49.9	100
Sample	16	24	5	4	3	3	0.7	0.2	0.6	43.5	100

* Insoluble inorganic materials including SiO₂, TiO₂, etc.

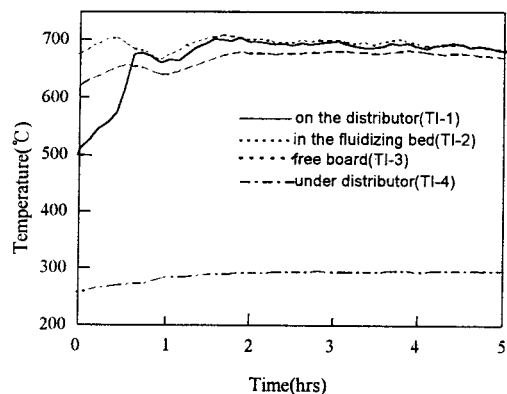


그림 6. Temperature distribution in the pyrolysis reactor(P-4).

용기 내부의 온도 변화를 측정하였다. **그림 6**은 반응기 내의 온도 분포를 시료를 투입한 시점을 중심으로 연속적으로 측정하여 제어 컴퓨터에 저장된 값을 나타낸 것이다. 반응기의 온도는 설정된 열분해 온도에 의해 버너의 온도 제어 장치에 의해 제어된다. 시료의 초기 투입 후 약간의 온도 하강을 나타내는 것은 흡열 반응에 의한 온도 저하로 보여지며 버너 온도 제어에 의해 비교적 일정한 온도 분포를 나타낸다. 약간의 온도 증감 현상은 시료 물질 투입의 다소에 기인한 것으로 보인다. 분산판 위의 온도(TI-1)와 유동층 내부(TI-2)의 온도차가 거의 없음을 나타내고 있는 것으로 보아 유동층 내 매질의 유동화가 잘 이루어지고 있음을 알 수 있다.

3.3.2 반응기 내의 압력 분포

유동층 반응기 내의 압력 분포는 유동층 시스템의 안정성을 판단할 수 있는 중요한 변수이다. 분산판 하부의 유동화 가스 진입부의 압력과 유동층 상부의 압력 및 차압을 연속적으로 측정함으로써, 시료의 원활한 투입 여부 및 유동층이 효과적으로 유동화하고 있는지를 온도 변수와 함께 분석함으로써 반응기 운전의 안정성을 판단할 수 있다.

그림 7은 위의 파일럿 운전에서의 압력 분포를 동시에 측정된 데이터를 나타내었다. 압력 분포가 다소 증감을 거듭하는 것은 스크류 피더에 의한 시료의 투입량이 다소의 차이를 보임으로 인하여, 투입량이 많으면 가스의 발생량이 증가하여 압력 상승으로 나타나고, 시료의 투입량이 감소되면 압력 저하에 따르는 원인이라고 볼 수 있다.

유동층 상하부의 차압은 거의 일정한 분포를 나타내는 것으로 보아 온도 분포와 함께 유동층의 안정적인 운전이 진행되었음을 알 수 있다. 유동층 상부(free board, PI-2)와 사이클론(PI-3) 사이의 차압은 거의 같은 것으로 나타나, 운전 중 침적물에 의한 차압 증가 현상은 없는 것으로 판단된다. 유동층 상하의 차압 증가는 시료의 과다 투입으로 미처 열분해되지 못한 시료의 축적으로 인한 원인일 수 있으며, 이는 유동화가 원활하게 일어나지 않

게 하며 온도 하강으로 이어진다. 따라서 운전 중 미분해 물질의 침적에 의한 차압 증가를 막기 위하여 적절한 시료의 투입량 조절 및 제어 관리가 필요하다.

4. 결 론

혼합된 페플라ستيك으로서 PE, PP, PS 폐기물을 임의의 비율로 혼합하여 유동층 파일럿 플랜트에서 열분해 운전을 수행하여 상용화 scale up을 위한 기초 연구를 수행하였다.

유동층 파일럿 플랜트는 20 kg/hr 처리 규모의 연속 열분해 처리 공정으로서 전 공정을 컴퓨터에 의해 제어, 관리할 수 있도록 설계하였다. 열분해 온도는 640~700 °C의 온도에서 운전하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 유동층 내의 온도 및 압력 분포를 보아 열분해에 의한 유동화가 안정적으로 운전되었다.

(2) 혼합물(PE/PP/PS)의 비율이 일정할 경우 온도 증가에 의한 유동화가 안정적으로 운전되었다. 오일 회수율을 감안할 때 혼합 페플라ستيك의 열분해 온도는 650 °C 부근이 적절할 것으로 판단된다. 온도가 낮을수록 오일 수율은 높아지나 600 °C 이하에서는 왁스 성분이 많이 생성되어 운전 장애를 초래한다.

(3) 열분해 시 발생하는 열분해 가스를 반응기의 연료 가스로 사용하여 운전이 충분히 가능하였다.

(4) 회수 오일의 분석 결과 280 °C 이상의 비점을 갖는 증류 잔류물은 약 20% 내외를 차지하였으며, 비점 280 °C까지의 단순 증류물은 벤젠, 톨루엔, 스티렌 등의 방향족 물질이 90% 이상을 차지하였다.

(5) 폐기물 중의 열분해되지 않는 무기물이나 금속 이온 물질은 대부분 고체 성분과 함께 사이클론에 포집되었다.

참 고 문 헌

1. 페플라ستيك 발생실태, 월간폐기물, 8, 50 (1996).
2. 페플라ستيك 리사이클 현황, 화학 경제, 5, 90 (1994).
3. 櫻田秀夫, "廢プラスチック油化プロセスの開発", 플라스틱エージ, 81 (1997).
4. 吉岡敏明, "廢プラスチックの原料料への轉換技術", 化學工業 4, 41 (1997).
5. 上道芳夫, "固體觸媒による高分子の分解", 觸媒, 37, 286 (1995).
6. 西尾末廣, "廢プラスチックの觸媒によるリサイクル", 觸媒, 36, 342 (1994).
7. R. Rahnenfuhrer, Dissertation, Hamburg University (1993).
8. H. Sinn, et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15, 660 (1976).
9. W. Kaminsky, et al., *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, 32, 19 (1995).

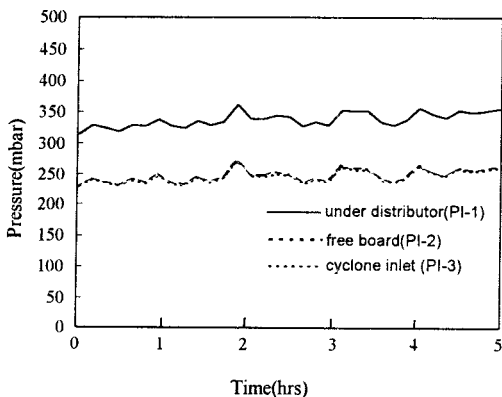


그림 7. Pressure distribution in the pyrolysis reactor.