

# 혼합폐플라스틱으로부터의 대체연료유 생산기술에 대한 실증연구

## The Study for Manufacturing Technology of Industrial Fuel from Mixed Waste Plastics

이대식, 이광식, 김성옥, 오세천\*, 김수룡\*\*, 권우택\*\*

(주)삼신기계

\*공주대학교 환경공학과

\*\*요업기술원 환경재료연구팀

### 요 약

본 연구에서는 3톤/일의 플라스틱 투입량을 기준으로 혼합폐플라스틱으로부터 대체연료유를 생산할 수 있는 소용량 중심의 폐플라스틱 유화설비를 설계·제작하였으며 장기간에 걸친 시운전을 통하여 유화설비의 운전성 평가에 대한 실증연구를 수행하였다. 대상 폐플라스틱으로는 플라스틱 재활용 업체에서 분리·선별된 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 그리고 이들을 혼합한 폐플라스틱을 각각 적용하였으며 400~420℃의 분해 운전온도에서 폐플라스틱의 종류에 따른 시운전 평가를 하였다. 본 실증연구로부터 폴리에틸렌의 경우에 있어서는 79%의 재생유 회수율을 그리고 폴리프로필렌의 경우에 있어서는 80%의 재생유 회수율을 각각 얻을 수 있었으며 플라스틱 종류별 안정적인 운전조건을 확보할 수 있었다. 또한 폐플라스틱 투입량에 대한 설계용량과 운전용량과의 비교로부터 약 40~50%의 설계오차가 발생한 것으로 평가되었으며 이는 유화설비의 설계를 위하여 사용된 혼합폐플라스틱의 부정확한 물성 값에 기인한 것으로 판단된다. 따라서 본 연구로부터 얻은 시운전결과를 바탕으로 설계인자들을 확립하는 과정이 반드시 필요할 것으로 판단된다.

### 1. 서 론

1960년대 이후 산업의 발달에 따라 전 세계적으로 플라스틱의 생산량이 크게 증가하게 되었고 국내의 경우에 있어서도 플라스틱의 생산량은 세계 5대 생산국에 들어갈 정도로 많은 양을 생산하고 있으며 따라서 폐기되는 플라스틱의 양 또한 큰 폭으로 증가하는 추세에 있다. 플라스틱은 근본적으로 에너지원으로서의 활용 가치가 매우 높을 뿐만 아니라 물질로의 재활용 가능성 또한 대단히 높다고 할 수 있다. 그러나 현재 국내 폐플라스틱의 재활용율은 경제적이고 효율적인 처리기

술의 부재로 1994년 이후 오히려 감소하고 있는 실정에 있다. 따라서 이러한 폐플라스틱을 2차 환경오염 없이 무해화하여 안정적이고 경제적으로 처리하는 기술 개발이 반드시 필요한 상황에 있다. 현재 국제 유가의 상승에 따른 대체에너지의 확보는 국가적인 차원의 문제로 대두되고 있으며 따라서 폐플라스틱으로부터의 대체연료유 생산기술의 개발은 환경적인 측면 이외에 에너지 기술개발의 측면에 있어서도 매우 의미 있는 분야라고 할 수 있으며 이와 같은 이유로 인하여 폐플라스틱의 효과적인 처리와 에너지회수 측면에서 국내·외적으로 폐플라스틱으로부터 대체연료를 생산하기 위한 열분해 공법에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 일부 대용량 중심으로 폐플라스틱 열분해 공정에 대한 상용화 연구가 진행 중에 있으나 폐플라스틱의 발생 및 수집 현황을 고려하여 볼 때 대용량 중심의 폐플라스틱 열분해 공정에 비하여 폐플라스틱의 발생지 및 지방자치단체가 단독적으로 손쉽게 활용할 수 있는 소용량 중심의 열분해 장치가 보다 현실적으로 활용성이 높다고 할 수 있다. 그러나 소용량 중심의 폐플라스틱 유화처리장치의 경우 오일회수율 등의 경제적인 면과 연료 주입부 및 반응기의 잔류물처리와 스케일 생성 등에 대한 전처리 및 요소기술의 문제점 등으로 아직 상용화되지 못하고 있는 실정에 있으며 따라서 혼합 폐플라스틱을 경제적으로 열분해 할 수 있는 기술의 상용화 개발이 절실히 필요한 상황에 있다. 따라서 본 연구에서는 환경보전과 함께 대체에너지 개발 측면에서 실증연구를 통하여 혼합폐플라스틱을 대상으로 장기간 운전이 가능한 소용량 중심의 폐플라스틱 유화기술을 확립하고 투입량에 따라 Package화 할 수 있도록 하여 폐플라스틱을 배출하는 단위 사업장 및 폐플라스틱 재활용 업체가 손쉽게 운용할 수 있는 유화설비를 개발하고자 하였다.

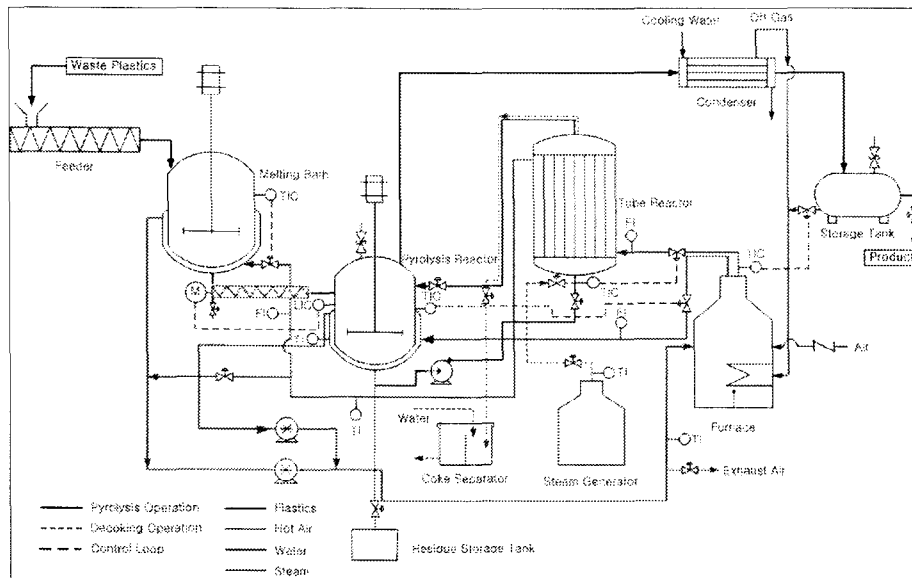
## 2. 본 론

### 가. 유화설비의 개발

#### 1) 유화설비의 공정개요

폐플라스틱 유화설비의 상용화에 있어서 가장 중요한 요소 중의 하나는 장기간의 운전 가능성 여부에 있다고 할 수 있다. 따라서 본 실증연구에 있어서는 장기간 운전이 가능한 유화설비의 개발에 중점을 두었으며 그 개념도를 그림 1에 나타내었다. 그림으로부터 폐플라스틱은 주입장치를 통하여 용융조로 주입되며 주입된 폐플라스틱은 분해조로의 이송을 원활히 할 수 있도록 함과 동시에 분해조에서의 에너지부하를 감소시킬 수 있도록 하기 위하여 튜브분해조를 거친 열풍에 의하여 적정온도까지 가열된 후 용융된다. 용융된 폐플라스틱은 이송장치에 의하

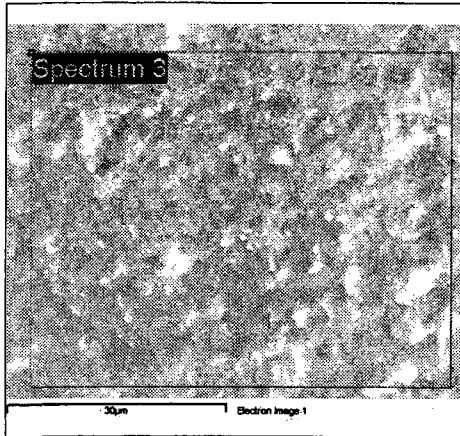
여 분해조로 투입되며 투입된 용융플라스틱은 코킹의 형성을 최소화 할 수 있도록 순환 및 교반과정을 거쳐 분해온도로 상승된 후 분해되고 분해된 가스는 응축기를 통하여 재생유로 회수된다. 또한 정기적인 유지보수나 비상시에 분해조에 채워진 폐플라스틱은 잔류물 배출장치를 통하여 안정적으로 배출될 수 있으며 장기간의 운전으로 인하여 분해조에 형성된 코킹은 스케일 제거 공정을 통하여 제거된다.



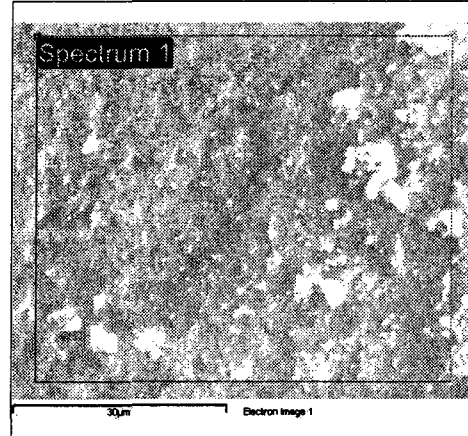
[그림 1 : 폐플라스틱 유화설비도]

## 2) 스케일 분해특성 실험

유화설비의 장기운전에 매우 중요한 영향을 미치는 스케일의 제거공정을 설계 및 적용하기 위해서는 근본적으로 열전달이 이뤄지는 반응기의 벽면에 형성된 스케일에 대한 특성분석이 선행되어야 한다. 따라서 본 연구개발 이전에 제작된 유화설비로부터 얻은 스케일을 시료로 사용하여 성분 분석을 수행하였으며 분석 결과를 그림 2와 표 1에 각각 나타내었다. 그림 2와 표 1에서 시료 1은 반응기의 내부벽면에 단단하게 형성된 시료를 의미하며 시료 2는 좀더 부드럽게 형성된 시료를 각각 나타낸다. 표 1로부터 형성된 스케일의 대부분은 고정탄소(Fixed Carbon)임을 알 수 있으며 따라서 고온에서의 연소과정을 통하여 대부분의 스케일이 제거될 수 있음을 확인할 수 있었다.



(시료 1)



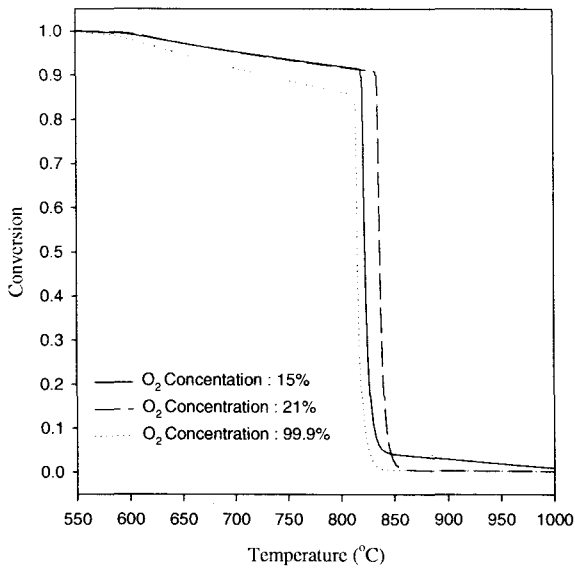
(시료 2)

[그림 2 : 반응기 벽면에 형성된 스케일의 전자현미경 사진]

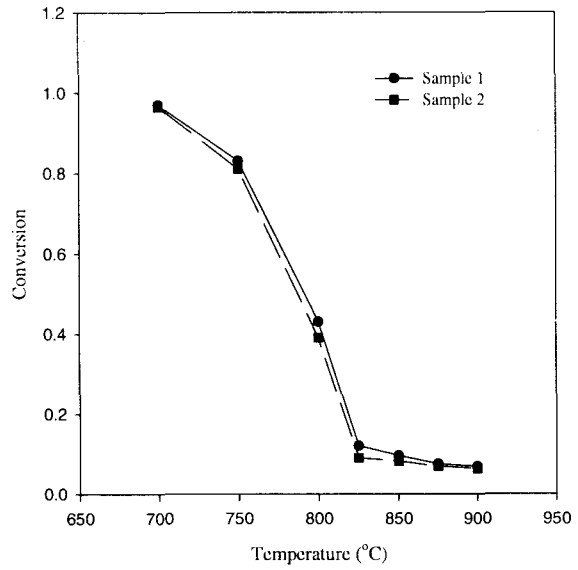
<표 1 : 반응기 벽면에 형성된 스케일의 성분 분석결과>

성분	시료 1	시료 2
C	80.25%	79.71%
O	7.89%	8.55%
Mg	0.79%	0.54%
Si	1.10%	0.61%
S	4.22%	2.48%
Ca	2.35%	1.37%
Fe	0.83%	0.29%
Zn	1.67%	0.86%
Br	0.90%	5.25%

따라서 본 연구에서는 스케일 제거공정의 설계 및 운전조건 확보를 위하여 온도의 증가에 따른 스케일의 TGA 분석을 하였으며 이를 그림 3에 나타내었다. 그림 3으로부터 순수 산소 분위기에서는 약 810℃부근에서 대부분의 중량감소가 일어남을 확인할 수 있었다. 그러나 현실적으로 순수 산소 분위기에서의 스케일 제거공정의 운전은 사실 상 불가능하므로 비록 약간의 운전온도 상승이 불가피할지라도 공기분위기(21% O<sub>2</sub>)에서의 스케일 제거 공정을 설계하는 것이 타당성이 있다고 판단된다. 그러나 단순한 산소분위기에서의 연소에 의한 스케일을 제거하고자 할 경우 스케일의 연소열에 의하여 반응기 벽면의 온도가 과도하게 상승할 수 있다.



[그림 3 : 스케일의 TGA 분석결과]



[그림 4 : 스팀분위기에서의스케일 잔류물 변화]

따라서 800~830°C의 온도를 유지하며 스케일을 연소시켜 제거하기 위해서는 온도의 조절이 매우 중요하며 본 연구에서는 이러한 스케일의 연소열에 의한 온도상승을 막기 위하여 스팀분위기에서의 스케일 제거 공정을 설계하고자 실험실적 전기로를 이용하여 스팀분위기에서의 스케일의 잔류량 변화실험을 하였으며 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 4로부터 약 820°C의 스팀분위기에서 잔류물의 양이 크게 감소함을 확인할 수 있었으며 이러한 기초실험 결과를 활용하여 스케일 제거 공정의 재질선정과 설계 및 운전조건을 확보하였다.

### 3) 유화설비의 설계

폐플라스틱 유화설비의 설계를 위해서는 근본적으로 정확한 물질수지 및 에너지수지에 근거하여 단위장치 및 각 이송라인을 구축해야만 한다. 본 연구에서는 폴리에틸렌을 설계의 기준 플라스틱으로 하여 플라스틱 투입용량은 3톤/일로 그리고 분해 후 잔류물의 양은 폐플라스틱 주입량의 10%로 가정하여 유화설비의 플라스틱 흐름라인에 대한 물질수지를 계산하였으며 이 때 생성된 분해가스의 응축 효율은 분해가스의 90%로 가정하였다. 열풍의 물질수지는 각 단위장치의 운전 온도 따른 에너지수지와 함께 계산되어야 하며 표 2에 본 연구의 에너지 수지를 위하여 적용된 주요 단위장치에서의 운전온도를 나타내었다.

<표 2 : 주요 단위장치에서의 운전온도>

물 질	단위장치	운전온도(°C)
폐플라스틱	용융조	입구:20, 출구:320
	분해조	입구:320, 출구:430
	튜브분해조	입구:430, 출구:430
	응축기	입구:430, 출구:30
열 풍	용융조	입구:445, 출구:345
	분해조	입구:550, 출구:445
	튜브분해조	입구:550, 출구:445
	열풍로	입구(순환):381, 출구:550

### 가. 유화설비의 시운전

#### 1) 운전 및 평가

폐플라스틱으로부터의 재생유의 회수율 및 운전조건 등은 원료물질의 종류에 따라 차이가 있으며 따라서 시운전 평가결과를 폐플라스틱의 원료로 사용된 폴리프로필렌과 폴리에틸렌 및 혼합폐플라스틱별로 정리하여 표 3에 나타내었다. 표 3에서 재생유의 회수율은 비중을 0.8로 하여 재생유의 용량을 질량으로 환산한 뒤 투입량과 비교하여 산출하였다 표 3으로부터 운전온도가 증가함에 따라 재생유의 회수율이 약간 감소하는 것으로 나타났으며 이는 운전온도가 상승함에 따라 분해가 보다 활발히 일어남으로 인하여 가스 상의 생성물이 다소 증가했기 때문으로 판단되며 따라서 재생유의 회수율 측면에서만 보면 너무 높은 운전온도는 오히려 재생유의 회수율을 감소시키는 결과를 초래할 수 있다. 그러나 폐플라스틱 투입량에 따른 재생유의 절대적인 생산량을 고려하여 볼 경우 다소 회수율의 감소는 있으나 400°C의 운전온도에 비하여 420°C로 운전하였을 경우 약 2배의 재생유 생산능력을 보였으며 따라서 약간의 회수율이 감소할지라도 420°C로 운전하는 것이 보다 효율적일 것으로 판단된다. 또한 폐플라스틱의 종류에 따른 재생유의 회수율을 보면 폴리에틸렌의 경우에 비하여 폴리프로필렌이 약간 높은 회수율을 나타내었으며 혼합폐플라스틱의 경우에 있어서는 거의 혼합비율에 비례함을 알 수 있었다.

<표 3 : 운전온도에 따른 재생유 회수율>

폐플라스틱	운전온도(°C)	투입량(톤/일)	회수량(ℓ/일)	회수율(%)
폴리에틸렌	410	0.45	450	80.0
	420	1.0	990	79.2
폴리프로필렌	400	1.05	1,060	80.7
	410	1.45	1,460	80.5
	420	2.1	2,100	80.0
혼합폐플라스틱	410	1.0	1,000	80.0
	420	1.5	1,490	79.5

### 2) 폐플라스틱 투입용량

본 유화설비는 폴리에틸렌 투입량을 430°C의 운전온도에서 3톤/일로 설계하였다. 그러나 표 3의 운전온도에 따른 폴리에틸렌으로부터의 재생유 회수율 결과로부터 420°C의 경우 설계용량의 30%로 운전됨을 알 수 있다. 따라서 430°C의 운전온도를 가정할지라도 설계용량의 약 50~60%의 폐플라스틱을 처리할 수 있을 것으로 판단된다. 이러한 설계용량의 오차는 본 연구에서 유화설비의 설계를 위하여 사전 실험으로부터 유화설비의 설계에 필요한 폐플라스틱의 물성을 측정하였다고는 하나 설계에 필요한 모든 혼합폐플라스틱의 정확한 물성값을 확보한다는 것은 사실상 불가능하였으며 또한 실험을 통하여 확보한 물성에 있어서도 실험장치와 실제 유화설비의 차이에서 발생하는 오차가 있을 것으로 판단된다. 따라서 폐플라스틱 투입량에 대한 설계의 오차는 이러한 설계에 사용된 폐플라스틱 물성값의 불확실성에 따른 것으로 판단되며 따라서 보다 정확한 상용화 설비의 설계를 위해서는 본 연구로부터 얻은 시운전결과를 바탕으로 설계인자들을 확립하는 과정이 반드시 필요할 것으로 판단된다.

### 3) 스케일 제거공정의 시운전 및 평가

본 유화설비의 중요한 운전성 평가 중의 하나는 튜브분해조에 형성된 스케일을 효율적으로 제거하는데 있다. 튜브분해조는 그 구조상 분해조와는 달리 육안으로 코킹의 형성을 확인하는 작업이 매우 어려우며 따라서 본 연구에서는 일정한 운전온도를 유지하는데 필요한 열풍로의 온도변화를 관찰하여 간접적으로 코킹의 형성 유·무를 평가하였다. 즉 코킹이 형성될수록 열전달 효율은 감소하므로 분해에 필요한 열량을 공급하기 위하여 열전달 매체의 온도는 상승되어야만 된다. 그러나 본 연구의 시운전 기간 중 일정한 분해온도에서 열풍로의 온도변화가 거의 없을 뿐만 아니라 재생유의 회수량 또한 변화가 없는 것으로 보아 코킹의 형성량이 크지 않은 것으로 판단되며 따라서 오히려 스케일 제거운전을 수행하지 않은 상태에서 장기간의 운전이 가능함을 확인할 수 있었다. 그러나 본 유화설비에 스

케일 제거에 대한 운전성 평가를 위하여 튜브분해조에 대한 스케일 제거의 시운전을 수행하였다. 시운전 결과 비록 코킹 형성량이 적어 본 연구에서 스케일 제거 효율을 정량적으로 평가할 수는 없었으나 스팀을 주입하는 상태에서 열풍로의 온도를 820℃로 운전한 결과 운전성에 큰 문제가 없음을 확인할 수 있었으며 스케일 제거효율에 대해서는 추후 코킹이 형성된 후 시운전 평가가 있어야 할 것으로 판단된다.

#### 4) 재생유 및 발생가스의 성분

420℃의 운전온도에서 혼합폐플라스틱의 시운전으로부터 얻은 재생유 및 가스 성분의 GC/MS 분석결과를 표 4에 나타내었다. 표 4로부터 재생유의 주 성분은 파라핀과 올레핀임을 알 수 있으며 분해 생성물의 2차 환화 반응에 의해 생성되는 것으로 알려진 나프텐은 약 8%정도 형성되고 방향족 화합물은 거의 생성되지 않음을 확인할 수 있었다. 기상 생성물의 경우에 있어서는 프로펜이 가장 많은 함량을 차지하고 있으며 대부분 C5이하의 물질임을 확인할 수 있었다. 따라서 회수된 재생유의 특성분석으로부터 산업연료유로의 활용 가능성을 확인할 수 있었으며 또한 차후 상용화 설비에서는 에너지 효율측면을 고려하여 기상 생성물의 회수·사용을 검토할 필요가 있을 것으로 판단된다.

<표 4 : 재생유 및 기상 생성물의 성분 분석결과>

재생유		기상 생성물	
성분	함유량(%)	성분	함유량(%)
Paraffin	17.3	Methane	9.1
Olefin	73.6	Ethene	4.3
Naphthene	8.2	Ethane	10.2
Aromatic	0.9	Propene	55.5
		Propane	8.3
		1-Butene	3.9
		Butane	1.1
		2-Methylbutane	1.1
		Pentane	5.5
		Others	1.0

### 3. 결 론

혼합폐플라스틱으로부터 산업 대체연료유를 생산하기 위한 유화설비를 설계·제작하여 상용화를 위한 실증연구를 수행하였으며 본 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.



1. 스케일의 분해특성 실험으로부터 약 820℃의 스팀분위기에서 스케일의 잔류물량이 크게 감소함을 확인할 수 있었다. 따라서 이러한 기초실험 결과를 활용하여 스케일 제거 공정의 재질선정과 설계 및 운전조건을 확보하였으며 폐플라스틱 투입량을 3톤/일로 하여 폴리에틸렌을 기준으로 유화설비를 설계·제작하였다.

2. 본 유화설비의 경우 430℃의 운전온도를 기준으로 설계되었으나 실증연구를 위한 시운전은 유화설비의 안정성을 고려하여 400~420℃의 온도범위에서 시운전을 수행하였으며 장기간의 폐플라스틱 종류별 시운전을 통하여 운전성에 큰 문제가 없음을 확인함과 동시에 유화설비의 안정적 운전조건을 확보할 수 있었다.

3. 420℃의 운전온도에서 폴리프로필렌의 경우 2.1톤/일의 폐플라스틱 투입량에 대하여 약 80%의 재생유 회수율을 나타내었으며 폴리에틸렌의 경우 1.0톤/일의 폐플라스틱 투입량에 대하여 약 79%의 재생유 회수율을 각각 나타내었다. 또한 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 혼합폐플라스틱의 경우 1.5톤/일의 폐플라스틱 투입량에 대하여 약 79.5%의 재생유 회수율을 나타내었다.

4. 회수된 재생유의 특성분석으로부터 산업연료유로의 활용 가능성을 확인할 수 있었으며 발생가스의 성분분석으로부터 차후 상용화 설비의 연료원으로서의 사용 가능성을 확인할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. Tsuchiya, Y. and Sumi, K. : Thermal Decomposition Products of Polyethylene, *Polymer Letters*, **6**, 357 (1968)
2. 김동찬 : 폐플라스틱의 연료유화 특성 및 상용플랜트화 기술평가, *한국폐기물학회지*, **19**, 637 (2002)
3. 이경환, 전상구, 김광호, 신대현, 조봉규 : 혼합폐플라스틱의 열분해에 대한 1톤/일 규모의 연속식 Pilot Plant의 성능연구, *한국폐기물학회지*, **21**, 579 (2002)
4. 김관문, 김영석, 정성욱, 김성현 : 폐윤활유 배치 열분해 반응기내의 탄소침적 특성, *공업화학*, **13**, 583 (2002)
5. 이경환, 신대현 : 열가소성 폐플라스틱의 열분해에 의한 오일 생산에서 플라스틱 종류의 영향, *한국폐기물학회지*, **21**, 646 (2002)
6. Demirbas, A. : Pyrolysis of Municipal Plastic Wastes for Recovery of Gasoline-Range Hydrocarbons, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **72**, 97 (2004)