

## 폐플라스틱의 열분해 유화기술 개발

노 남선<sup>1)</sup>, 신 대현<sup>2)</sup>, 박 소원<sup>3)</sup>, 이 경환, 김 광호, 전 상구, 조 봉규

### Process Development of Pyrolysis Liquefaction for Waste Plastics

Namsun Nho, Daehyun Shin, Souwon Park, Kyonghwan Lee, Kwangho Kim,

Sanggoo Jeon, Bonggyu Cho

**Key words :** Waste Plastics(폐플라스틱), Pyrolysis(열분해), Liquefaction Technique(유화 기술), Alternative Fuel Oil(대체연료유), Process Development(공정 개발)

**Abstract :** The target of this work was the process development of demonstration plant to produce the high quality alternative fuel oil by the pyrolysis of mixed plastic waste. In the first step of research, the bench-scale units of 70 t/y and the pilot plant of 360 t/y had been developed. Main research contents in this step were the process performance test of pilot plant of 360 ton/year and the development of demonstration plant of 3,000 t/y, which was constructed at Korea R & D Company in Kimjae City. The process performance of pilot plant of 360 t/y showed about 80 % yield of liquid product, which was obtained by both light gas oil(LGO) and heavy gas oil(HGO). The boiling point range distribution of LO product that was mainly consisting of olefin components in PONA group appeared at between that of commercial gasoline and kerosene. On the other hand, HO product was mainly paraffin and olefin components and also appeared at upper temperature distribution range than commercial diesel. Gas product showed a high fraction of C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> product like LPG composition, but also a high fraction of CO<sub>2</sub> and CO by probably a little leak of process.

#### Nomenclature

LGO : light gas oil, -  
HGO : heavy gas oil, -  
GR : good recycled product

#### 1. 서론

열분해 유화기술은 폐플라스틱, 페비닐, 폐고무, 페타이어 등의 고분자 폐기물을 무산소 조건하에서 외부에서 열을 가하여(350~450 °C) 고분자 원료를 구성하는 탄소 사슬을 끊어서 저분자로 만드는 열분해 공정을 통하여 액체연료로 변환시키는 기술로서 생성된 오일은 주로 산업용 대체연료나 석유화학원료로 사용된다.<sup>1,2)</sup>

대개 원료 전처리, 원료 투입, 용융, 열분해 반응, 생성유 정제, 저장 시스템 등으로 구성되는 열분해 유화공정은 크게 회분식 공정, 반연속식 공정 및 연속식 공정으로 구분할 수 있으며, 고분자

폐기물이 보유한 에너지 잠재량을 부가가치가 높은 연료유의 형태로 80 % 이상 회수하는 효과적인 기술로서 2차 공해를 최소화할 수 있는 친환경적이고, 경제성이 높은 효과적인 재활용기술로 평가되고 있다. 또한 국내에서 발생되는 연간 400만톤의 고분자 폐기물 중에서 전량 열분해 유화가 가능한 약 150만톤/년의 열가소성 폐플라스틱을 열분해 유화 공정을 통하여 산업용 대체연료를 생산할 경우 연간 약 100만TOE의 에너지 회수 효과와 4,000억원 상당의 석유 수입 대체 효과가 기대된다.

- 
- 1) 한국에너지기술연구원  
E-mail : nsroh@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3631 Fax : (042)860-3134
  - 2) 한국에너지기술연구원  
E-mail : dhshin@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3008 Fax : (042)860-3134
  - 3) (주)코리아알앤디  
E-mail : logos-1999@hanmail.net  
Tel : (063)545-8002 Fax : (063)545-8006

생활계의 혼합페플라ستيك으로부터 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 Plant의 가동 실험

### 2.1 공정 구성

원료 투입량이 50 kg/hr 규모로 설계된 연속식의 Pilot Plant는 크게 원료 정량공급 설비, 용융 설비, 반응기, 생성유 정제 및 저장설비, 폐가스처리설비, 잔류물 배출설비 등으로 구성되어 있으며, PE, PP, PS, PVC 등으로 구성된 생활계의 혼합페플라ستيك을 원료로 하여 열분해 오일(70%), 비응축성 가스(20%), 수분 및 무기물(10%)로 구성된 열분해 생성물을 70% 이상의 수율로 생산할 수 있는 성능을 보유하고 있다.

### 2.2 가동 실험 결과

실증 플랜트의 설계와 운전에 필요한 자료를 확보하기 위하여 Pilot Plant를 대상으로 관형 반응기의 성능 및 Coking 현상 방지, 고온용 펌프의 성능 테스트, 증류 설비의 성능 보전, 슬러지 반응기의 정상 작동, 열분해 제품의 특성 및 품질 분석, 장기 연속 운전 등의 가동실험을 실시하였다.<sup>3)</sup>

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 합치시킬 수 있다고 판단된다.

또한 GR 기준에서 언급된 4대 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

항목	분석 결과		GR 기준
	LGO	HGO	
인화점 (PM, °C)	> 40	74	> 40
유동점 (°C)	< -50	-12.5	< -15
동판 부식 (3h, 50°C)	< 1	1	< 1
10% 잔류탄소분 (wt%)	0.21	0.04	< 0.15
회분 (wt%)	0.001	0.003	< 0.02
황분 (wt%)	0.008	0.034	< 0.1
동점도 (mm <sup>2</sup> , 40°C)	< 1.0	6.5	1.4~3.0
90% 유출온도 (°C)	232	430	< 325

혼합 페플라ستيك의 열분해에 의해 생성된 비응축성 가스의 양은 액상 생성물에 비하여 상대적으로 작은 양이지만 열분해 공정의 열원 등으로 사용할 수 있는 유용한 생성물이다.

본 Pilot Plant에서 생산된 가스 생성물의 조성을 HP 6890 GC-AED와 HP6890 GC-FID로 분석한 결과를 나타낸 Table 2을 살펴보면 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>8</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 LNG(9,530 kcal/m<sup>3</sup>)와 LPG(22,150 kcal/m<sup>3</sup>)의 중간 범위에 포함되어 연료로서 활용이 가능한 것으로 판단된다.

Table 4. Analysis of non-condensable gas produced in pilot plant

성분	농도 (%)	성분	농도 (%)
CH <sub>4</sub>	12.6	c-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.38
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	9.79	1,3-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	0.09
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	3.55	C <sub>5</sub>	9.45
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	9.91	C <sub>6</sub>	2.82
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	15.9	C <sub>7</sub>	0.24
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.19	H <sub>2</sub>	1.78
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3.22	CO	0.66
t-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.39	CO <sub>2</sub>	8.21
l-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2.44	O <sub>2</sub>	0.68
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	9.91	N <sub>2</sub>	1.12

### 3. 실증 플랜트의 공정 구성 및 특징

#### 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, 튜브 반응기, 슬러지 반응기로 구성되는 반응 시스템의 온도는 310~430 °C 범위로 결정하였다. 원료 중의 열가소성 페플라ستيك 및 무기질 함량은 각각 88 %와 5 %를 기준으로 하였고, 생성유의 수율은 68 %로 예측하였다. 생성유 중에는 비점이 140 °C 이상인 성분이 70 % 정도 함유되어 있고, 열분해 부산물인 슬러지의 탄소 함량은 10 % 미만을 기준으로 하였다.<sup>4)</sup>

Table 3 Design basis for demonstration plant.

항목	설계 기준
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 조성	▪ 페플라ستيك : 88 % (367 kg/hr) ▪ 수분 : 7 % (29 kg/hr) ▪ 무기물 : 5 % (21 kg/hr)
생성물 분포	▪ 생성유 : 68.05 % (283.8 kg/hr) ▪ 연료 가스 : 18.3 % (76.3 kg/hr) ▪ 수분 : 6.65 % (27.7 kg/hr) ▪ 무기물 : 7 % (29.2 kg/hr)
생성유 분포	▪ 저비점 오일 : 5 % (원료 기준) ▪ LGO : 25 % (원료 기준) ▪ HGO : 70 % (원료 기준)
R-01 배출가스	▪ 수분 : 6.65 %, ▪ 휘발분 : 1 %

#### 3.2 공정 흐름 및 구성

실증플랜트의 전체적인 공정은 Fig. 1과 Fig. 2에 나타낸 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 구성하는 것을 기본으로 하였으며, 반응공정에 사용되는 반응기로는 연속탱크교반형 반응기(CSTR)와 Fired Heater 방식의 튜브형 반응기(Tubular Reactor)를 채택하였다.

전체적인 공정을 살펴보면 우선 원료 이송장치와 정량공급 장치를 통하여 1차 반응기(Melting Reactor)로 투입된 페플라ستيك 원료는 열매체 오일에 의하여 310 °C 정도의 온도에서 용융된 후에 다시 CSTR 형식의 2차 반응기(Cracking Reactor)로 공급되어 3차 반응기(Tubular Reactor)에 의해서 최고 420 °C의 온도

로 가열되는 반응물이 펌프로 순환되면서 열분해 반응이 진행되어진다. 300 °C 정도의 온도로 용융된 페플라ستيك 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(Sludge Reactor)를 이용하여 탄소 함량이 10 wt.% 이하가 되도록 다시 열분해 시킨다. PVC와 같은 Cl을 함유한 페플라ستيك 때문에 1차 반응기에서 배출되는 HCl 가스는 HCl 세정장치와 소각 장치를 이용하여 처리되도록 하였다.

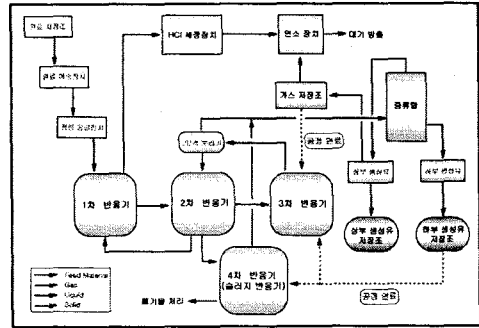


Fig. 1. Process description of demonstration plant

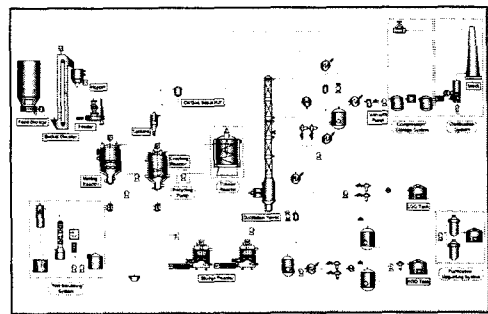


Fig. 2 PFD of demonstration plant

#### 3.3 물질 수지 및 에너지 소비

Fig. 3은 실증 플랜트에 대한 전체적인 물질 흐름을 단위공정별로 표시한 것으로서 우선 페플라ستيك이 88 %, 수분이 7 %, 무기물이 5 %로 구성된 유화 원료는 300 °C 정도의 온도로 가열되는 용융 반응기에서 1차적으로 용융되면서 원

료 중의 일부는 열분해되어 저비점 성분들은 1차 냉각기를 거쳐 가스 압축기로 이송된다.<sup>5)</sup>

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 함량에 해당하는 33 kg의 무기물이 슬러지 형태로 발생하게 된다.

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.

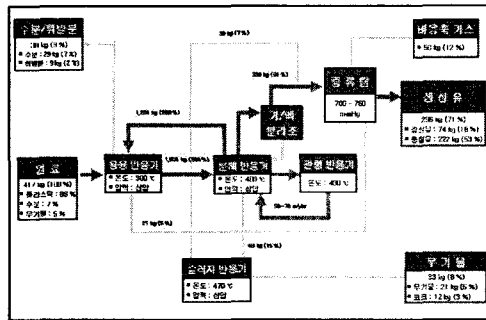


Fig. 3 Mass balance of demonstration plant

Fig. 4는 실증 플랜트에서 폐플라스틱 원료를 열분해하여 오일을 생산하는데 공급되는 에너지를 5개의 단위공정으로 구분하여 7개의 세부장치별로 요약하여 실증플랜트의 전체 공정에 대한 에너지 공급의 흐름을 보여주는 그림이다.<sup>5)</sup>

417 kg/hr의 유량으로 공급되는 폐플라스틱 원료의 보유 에너지는 3,842,000 kcal/kg으로 계산되었고, 실증플랜트의 전 공정에 공급되는 총 에너지는 922,460 kcal/kg으로서 약 2/3에 해당하는 621,603 kcal/kg가 Fired heater 방식의 관형반응기에서 공급된다.

폐플라스틱 원료가 보유한 에너지에 대한 공급 에너지의 비율은 Fig. 4에 소개한 바와 같이 현재는 24 % 정도로 추산되었으며, 실제의 가동 단계에서는 연구에서는 경유를 연료로 사용하는 관형 반응기 및 슬러지 반응기, 전기를 사용하는 열매체 오일 가열용 보일러 및 Reboiler 가열장치 등에 생성유와 비응축성 가스를 연료로 사용하여 자체 에너지 소비율을 15~20 % 범위로 유지할 계획이다.

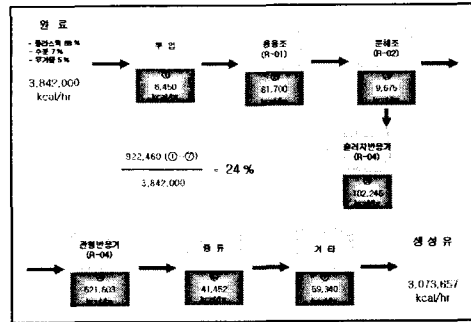


Fig. 4 Energy consumption of demonstration plant

#### 4. 결론

폐플라스틱 원료의 투입량이 50 kg/hr 규모로 설계된 연속식의 열분해 유화 Pilot Plant는 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 실증 플랜트는 공정 구성과 상세설계를 거쳐서 건설이 완료되었으며, 현재 시운전중이다.

#### 후기

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

#### References

- [1] 신대현 외, 2003, "고분자 폐기물로부터 고급 연료유 생산공정 실용화", 한국에너지기술연구원 연구보고서, pp. 21~46.
- [2] Dermirbas, A., 2004, "Pyrolysis of Municipal Plastic Waste for Recovery of Gasoline-range Hydrocarbons", J. Anal. Appl. Pyrolysis, Vol. 72, pp. 97~102.
- [3] 이경환, 전상구, 김광호, 노남선, 신대현, 조봉규, 2004, "혼합폐플라스틱의 열분해에 대한 1톤/일 규모의 연속식 Pilot Plant의 성능 연구", 한국폐기물학회지, 제21권, 제6호, pp. 579~587.
- [4] 노남선, 신대현, 이경환, 김광호, 전상구, 박소원, 2003, "고분자 폐기물의 열분해 유화 실증 플랜트(3,000 톤/년) 개발", 한국열분해용공학회 춘계학술발표회 논문집, pp. 63~68.
- [5] 신대현 외, 2006, "고분자 폐기물로의 연속식 열분해 유화 기술 개발", 한국에너지기술연구원 연구보고서, pp. 160~236.