

폐기프라스틱의 재활용에 관한 연구

A Study on Reclamation of Waste Plastic: Plant Design

김 용 욱 * 차 시 환 **

Yong-Uck Kim* Si-Hoan Cha**

ABSTRACT

This research investigated the condition for plant design on reclamation of waste plastic by heat decomposition.

The results were summarized as follows

1. The highest of oil product by heat decomposition is about 54.7%.
2. The optimum reaction temperature is about 300-400°C.
3. The optimum reaction time is 2-3 hours.
4. When the flow rate of 8-16 cm/sec in column reactor the yield is maximum.
5. Waste plastics yielded of carbon black product by heat decomposition at the optimum condition is about 23.5%.
6. Calorific values 0:1 were 9820 Kcal/kg.

I. 서론

합성수지류는 그 종류에 따라서 우수한 성질로 인하여 일상생활용품이나 여러 산업분야에서 광범위하게 사용하고 있으며 그 사용량도 매년 증가하고 있다.

그 가운데 합성수지류는 잘 부식과파가 되지 않아서 폐기물 양도 증가되어 공해적인 요인을 야기하고 있다. 그리고 한국은 자원의 소비국가이며 생

산국가도 되나 필요한 자원의 결핍이 극심하여 1차 생산품의 폐기물을 재자원화 하여서 활용할 필요성이 크므로 이에 대한 연구로서 폐기물을 유용하게 회수사용하므로 자원증대 및 공해요인을 감소하여야 이익을 사회가 얻게되며 외화의 절약과 폐기자원의 에너지 회수에 큰 목적을 둔다. 현 시점에서 1986년 591.6천톤, 1988년에 725.5천톤을 순수히 국내 수요량으로 추정하고 폐수지류 발생량에 대한 수거가능 예정량을 1986년에 67.4천톤, 1988년에는 150천톤으로 볼때 폐수지 발생량에 비해 수거가능 폐기량을 증대시켜서 국토를 보존하고 한편 유효한 자원으로 이용하는 기술개발이 절대적으로 필요성을

正 會 員 : 경희대학교 공과대학 화학공학과

** 學 生 會 員 : 경희대학교 공과대학 화학공학과

요구하고 있다.

폐기물의 연소장치는 최종적인 처리방법으로 광범위하게 이용된다.

본 연구에서는 폐기물을 연소하는 연소장치의 형을 선택 제시하고자 한다. 그래서 폐기물등은 악성물질의 발산, 부패물질과 쓸데없는 혼합물을 방치하면 환경공해가 되는 것들의 처리방법으로 가장 적합하다. 예를 들면 폐기물로서 먼지, 오니, 폐류, 폐액, 폐프라스틱, 폐진폐·폐백토등이 있다. 고로이 것들을 소각처리하는 시설로는 공해방지 대책을 감안할 필요가 있으므로 완전소각 연소와 동시에 배기가스의 처리, 폐기처리, 집진, 진사의 처분, 악취방지, 방음대책과 진동방지를 생각하게 된다. 최근의 기술진보에 따라¹¹⁾ 생각하면 감량, 감소동해화, 열회수 및 재자원화등 물질수지적 회수를 도모하는데 그 가운데 열분해 처리가 가장 적합하므로 연구자¹⁰⁾의 보고된 폐기 타이어에서 카본블랙의 회수에 관해 얻은 자료속에서 다음에 관한 내용의 연구를 하고자 한다.

첫째, 연소의 열화학적인 조작에 따라 원소조성, 수분, 무기물의 조성, 공기(산소), 온도 및 압력을 이용하여 물질수지 및 열수지를 완전하게 성립되는 조작 설계로서 안전한 최적 방법을 선택하여 최적값을 얻어 경제적 자원회수 수율장치 방법을 설계한다.

둘째, 연소장치의 형식을 결정하는 큰 요인으로 원료의 핸드링이다. 그래서 핸드링을 결정하는 오염물질의 부착을 세척하여 제거하고¹³⁾ 이를 건조하여서 재생원료화 하는 것, 즉 페렛을 생산하여 원료로 전처리하여 열분해 공정으로 생성하는 물질의 회수율은 높고, 분해물질의 분석과 중금속 분석으로 확인하며 이상의 모든 결과를 종합하여서 재생에 적합한 연소시설의 모델선정을 하고자 한다.^{11) 12)}

본 실험에서 사용되는 폐프라스틱은 PE, PS, PP, 우레탄, ABS, A. S, 웨놀, 메라민, 폴리에스텔, 에폭시, 폴리아마이드, 폴리우레탄, 실리

콘, 메타그릴, 아세틸셀룰로오즈, 액화비닐, 스티론, 폴리아세탈, 폴리초산과 기타의 합성수지류 등을 모두 말한다.

II. 실험방법

1. 실험원료

한국내에서 사용하고 폐기시킨 여러가지 종류 프라스틱류,

2. 사용 약품

H₂SO₄, NaOH, CaCl₂, HNO₃, N₂가스, He 가스,

3. 분석 범위

- (1) 열분해 때에 생성한 물질들의 수율 및 종류
- (2) 원료시료 및 생성물(탄화물질)의 발열량 측정
- (3) 원료시료 및 생성물질의 원소분석(H, C, N 회분)
- (4) 생성물질의 중금속분석 및 생성가스의 성분 분석

4. 분석 방법

(1) 원소분석으로 H, C, N 원소는 Elemental analyzer로서 분석 하였다.

회분원소는 시료 2g을 정확히 측정하여 열판위에서 증발건조한 것을 850°C ± 50°C에서 함량이 될 때까지 회화시켜 측정하였다.

(2) 발열량 측정은 시료를 0.1 ~ 0.5g을 정확하게 칭량하여 Automatic bomb calorimeter로서 측정하였다.

(3) 중금속분석에서 함유량 시험은 시료 2g을 자체증발접시에 정확히 칭량하여 질산을 2 ~ 3cc 떨어뜨려 넣고 열판위에서 가열하고 건조된 것을 전기오븐에 넣어서 500 ~ 520°C에서 회화한 것을 원자흡광광도계로서 측정하였다. (환경오염공정시험법 폐기물편에 따라서 Cd, Cu, Pb 및 Zn을 분석한다.) 탄화물에 대한 용출시험도 위와같이 실험한다.

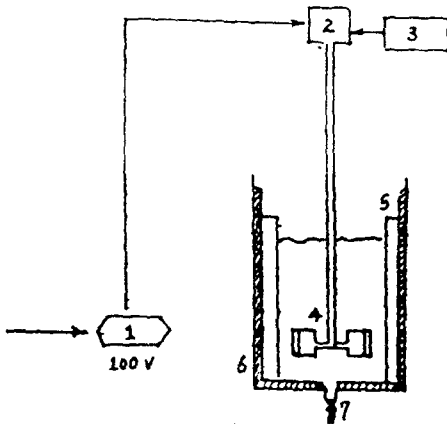
(4) 가스분석시험은 stack gas sampling unit and monitor로서 CH₄, C₃H₈, CO, CO₂, H₂, C₂H₆ 및 SO₂를 분석하였다. 그리고 SO_x 분석은 환경오염공정시험법 (대기분야)의 중화적정법에 따라 측정하였다.

또 Gas chromatography와 I.R spectrum으로 분석하였다.

5. 실험 기기

(1) 원료세척과 건조기

폐기프라스틱류를 설치할 장치는 < Fig1 >과 같이 원통 (30φ×60Hcm)을 제작하고 사용재질은 투시할 수 있게 투명 아크릴판으로 제작하였다.



1. slidac
2. motor
3. tachometer
4. impeller
5. taffle
6. washing tank
7. vent hole(vdve)

Fig. 1. Schematic diagram experimental apparatus.

두께가 3 mm로 하고 원통 밑바닥 중심점에 배수출구를 2 cm 밸브를 부착하였다. 교반용 impeller는 지름 10 cm인 marine - Type의

propeller를 사용하고 회전속도를 조절하고자 slidac을 설치, 전압을 조절하며 tachometer로 실제 회전속도를 120 ± 5rpm으로 유지하였다.

세척과정은 시료투입량의 100 ± 10 배 정도의 물을 넣어서 회분식 세척을 하였다.

세척한 시료를 채취하여 항온조에 넣어서 80 ± 2°C에서 약 60 분간 건조한다. 이를 측정하면 이물질의 제거상황을 비교할 수가 있다.

(2) 분석기기

- 1) Elemental analyzer (Perkim - Elmer Model 240C)
- 2) Automatic bomb Calorimeter (Shimadzu A - 3 형)
- 3) Shimadzu사의 Atomic absorption spectrophotometer (Instrumentation Laboratory Model 251) & Shimadzu사의 Infrared Spectrophotometer IR - 430
- 4) Stack Gas Sampling Unit and Monitors (Kimoto Model 721)
- 5) Sieve (30mesh)
- 6) Thermometer
- 7) Pressure Gauge
- 8) Vacuum Pump (40 mm Hg)
- 9) Slidac
- 10) Tachometer
- 11) Gas chromatography

6. 실험장치

본 연구에서는 최적의 장치를 설계제작한 열분해 장치를 외열식방법으로 제작된 연속식열분해 장치를 사용하여 실험하였다. 그 반응공정은 < Fig2>와 열분해장치는 < Fig3 >을 표시하였다. 실제공정을 표시한 것이다.

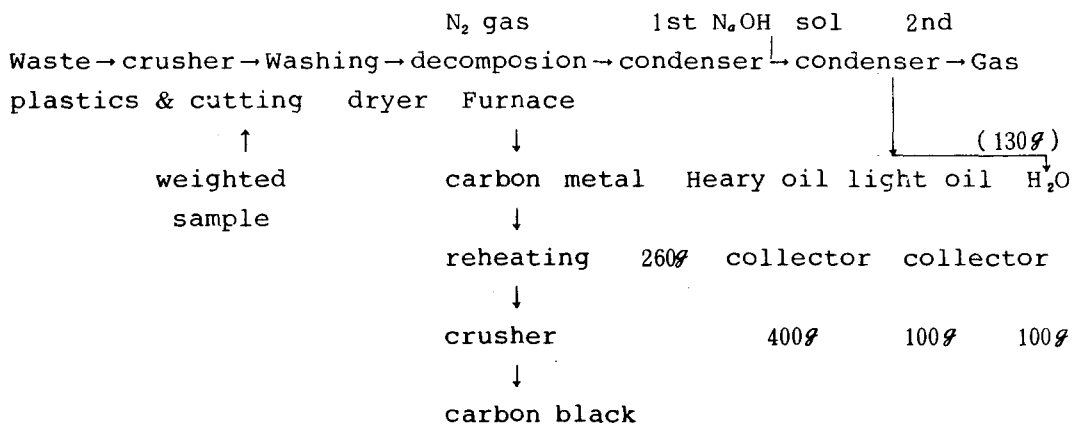


Fig. 2. Flow sheet of experimental (Waste plastic by the heat decomposition).

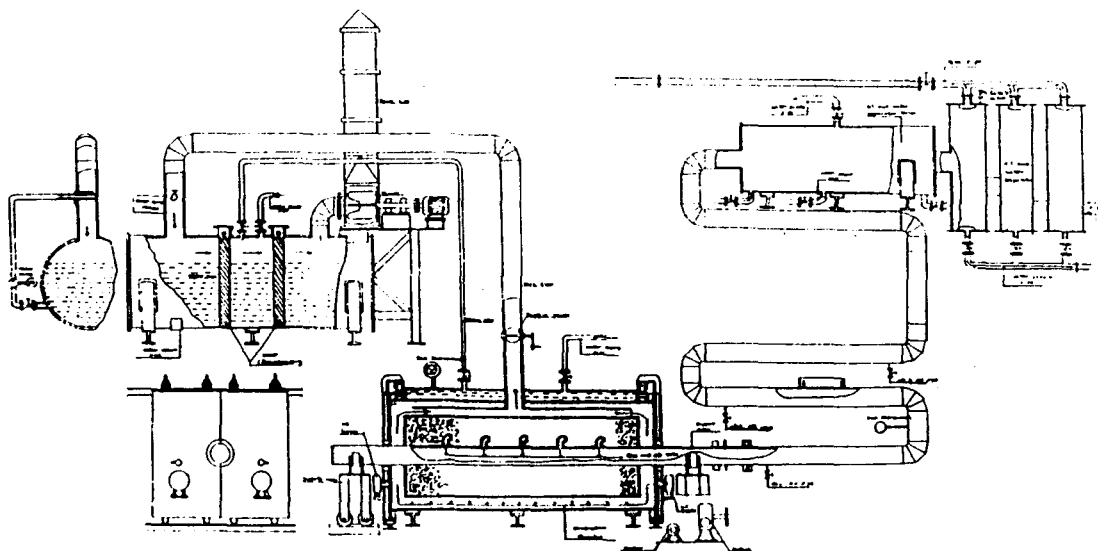


Fig. 3. Schematic diagram of experimental plant design (Waste plastics by the heat decomposition).

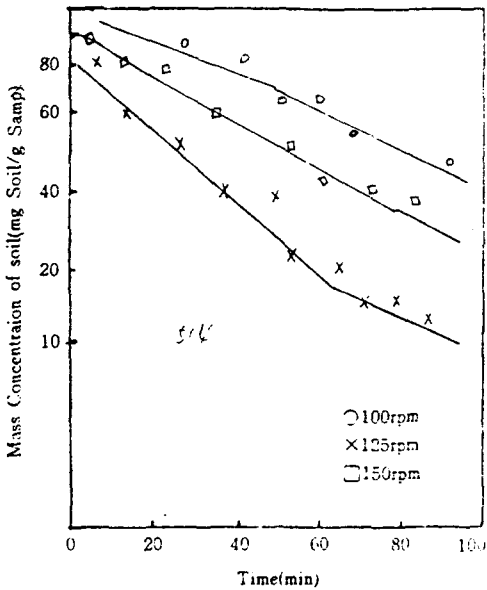


Fig. 4. The plot of mass concentration vs. time on washing of waste plastic (water: 100 times of waste plastic).

III. 결과 및 고찰

1. 세척과 건조 (시료)

폐프라스틱을 수거하면 모래, 먼지, 잡물과 기름 등이 부착되어 있어 우선 수세로서 제거하고 이를 건조시킨 것을 0.5~1.0 cm로 잘게 잘라서 사용함이 이론상 적당하였다. 원통 (30φ × 60 H cm)에 교반기를 넣고 물로서 세척된 것을 원료는 3 ± 0.5 cm크기, 세척하는 물의 양은 시료의 100 ± 10 배가 적당하며 교반에는 날개지름 10 cm impeller로 120 ± 5rpm 속도로서 작동할 때 이물질의 제거율이 92 ± 2%가 되었다.

그리고 건조 상태는 건조시간이 60 분 정도 80 ± 2 °C 항온에서 충분히 건조물을 얻는데 최적하였다.

2. 열분해 때의 온도

본 실험에서 열분해장치인 열분해결과는 생성 가스가 분출될 때에 미리 감압 (약 100 mm Hg) 감압상태에 질소가스로 공기가 제거된 반응 탱크의

온도는 360 ± 5 °C에서 완료되었다. 분해시작은 200 ± 5 °C에서 일어났다. 같은 상태에 폐기타이어와 비교하면 약 40 °C가 낮은 상태로 이는 프라스틱류의 성상과 관계가 있음을 알수가 있었다.

<Table 1>에서 사실을 볼 수 있다. 프라스틱류의 용융점이 40~60 °C이고 끊는 온도가 170~200 °C인 것으로 확인되었다.

3. 반응 생성물의 회수율과 성상

본 실험 열분해 장치에서 얻은 반응생성물의 회수율을 보면 폐프라스틱은 23.5%, 회수기름이 57.4%와 배기가스가 19.1%의 상태로 나타났다. 한편 폐기타이어일 때에는 고형탄화물이 34.8%, 회수기름이 40.5% 및 가스가 24.7% (낮은 끓는점 기름이 14.2%)와 비교하면 폐기프라스틱류의 회수기름양이 폐기타이어보다 많은 것은 배합때에 카본블랙이 되어있지 않기 때문으로 자원사용에는 더 유용함을 볼 수 있다.

<Table 1>에 표시 되었다.

< Table 1 > Result of pyrolysis experimented with a pilot plant Facilities

Item material	waste tire	waste plastic
Sample weight (kg)	100	100.0
Prodced oil (Heavy)	26.3	42.5
Prodced oil (Light)	14.2	14.9
Gas	24.7	19.1
Char	34.8	23.5
Temperature of chamber (°C)	350 ~ 500	250 ~ 350

4. 실험시료와 생성물의 구성성분과 발열량의 측정

(1) 실험시료를 원소분석한 결과는 탄소가 65.4

%, 수소가 7.4%, 질소가 8.2% 및 회분이 2%였고 발열량이 7375 kcal/kg으로서 폐기타이어의 원소분석은 탄소가 81.4% 보다 매우 낮고 또 발열량이 9540 K cal/kg보다 매우 낮은 상황을 비교할 수가 있었다. < Table 2 >

(2) 페프라스틱의 열분해 생성물의 잔유물 분석 값은 < Table 3 >과 같다. 최대분해온도는 300~400℃에서 잔유물(고형탄화물)에 탄소가 82.4%이며 발열량은 7257 K cal/kg으로 폐기타이어·생성물 탄소가 88.5%이며 발열량이 7873cal/kg인 고로 폐기프라스틱류가 낮은 상태이다. 이들 고체탄화물을 재처리하면 활성탄으로 사용이 가능함이 확인되며 그밖에는 수소 2.6%, 질소가 8.7%, 또 회분이 1.8% 함유하고 있었다.

< Table 3 >

그리고 회수기름을 원소분석한 것은 < Table 4 >와 같이 탄소분이 85.7%, 수소가 9.4%, 질소가 1.3% 및 회분이 1.1%이고 발열량은 9820 K cal/kg으로서 폐기타이어의 발열량이 8582 K cal/kg보다 높아서 회수기름의 재자원 원료화가 가능하다. 석유류의 중유가 열량이 10500~11200 K cal/kg에 유사하다. 기타 황분과 암모니아 등의 냄새와 적은 양을 스크라바와 물(또는 가성소다액)에 흡수 제거하면 열효율이 좋은 기름으로 유용하게 쓸 수가 있다.

< Table 2 > Results of elemental analysis for raw materials(unit:%)

Item Sample	C	H	N	Ash	calorific value (K cal / kg)
Waste plastic	65.4	7.4	8.2	2	7375
Waste tire	81.4	10.2	0.8	3.8	9540

< Table 3 > Results of elemental analysis for chars (unit:%)

Item Sample	C	H	N	Ash	Calorific Value (Kcal / kg)
Waste Plastic	82.4	2.3	8.4	1.5	7257
Waste tire	88.5	1.2	0.7	6.2	7873

5. 생성물의 중금속함량의 측정

(1) 고체탄화물이 갖는 함량은 < Table 5 >와 같이 카드뮴은 거의 없고 구리는 17.2 ppm, 납은 13.7ppm 및 아연은 12.1ppm이 있었다. 이는 폐기타이어의 구리가 83.2ppm, 납이 875.7 ppm과 아연이 31412.2ppm으로 볼 때 거의 공해적 여건이 없음을 확인할 수 있었다.

(2) 고체탄화물의 증발분 실험결과는 < Table 6 >에 있다. 카드뮴, 구리, 납 및 아연등이 무시할 정도로 0.002~0.06 mg/l 사이에 있어서 유해 산업폐기물 처리기준(환경관리법)에 저촉되지 않는 매우 낮은 상태이다. 또 회수기름에 있는 중금속실험 결과는 카드뮴, 구리 및 아연은 없으며 납만이 4.2 ppm 존재하는 것을 알 수 있었다.

6. 가스의 성분분석

실험장치로 열분해하여 생성한 가스의 성분들은 분석결과 < Table 7 >같이 CH₄가 800~4500ppm이하이며, C₃H₈은 1,800ppm 이하이고 SO_x가 거의 없이 제거되었고, NO_x가 1.2~3.7ppm, CO가 5.7~6.7 ppm 및 CO₂는 0.2~0.9ppm이 나옴을 볼때 플라스틱은 탄소를 적게(65.4%) 가진 것이 원인인 것으로 회수기름은 많으나 가스발생량이 적은 이유가 확인되었다.

< Table 4 > Results of elemental analysis for produced oil (unit: %)

Item Sample	C	H	N	Ash	Calorific value
Waste plastic	85.7	9.4	1.3	1.1	9820
Waste tire	85.2	9.1	1.0	0.9	8579

< Table 5 > Contents of heavy metals in chars (unit: ppm)

Item sample	Cu	Pb	Zn	Cd
Waste plastic	17.2	13.7	12.1	Trace
Waste tire	83.2	875.7	31,412.2	3.4

< Table 6 > Soluble contents of heavy metals in chars (unit: mg / l)

Item Sample	Cu	Pb	Zn	Cd
Waste plastic	0.006	0.012	0.06	Trace
Waste tire	Trace	0.015	0.82	Trace

< Table 7 > Composition of produced gas from pilot plant facilities (unit: ppm)

Item Sample	CH ₄	C ₂ H ₆	SO _x	NO _x	CO	CO ₂ (%)
Waste plastic	800 ~ 4,500	1,800	Trace	1.2~3.7	5.7~6.7	0.1~0.9
Waste tire	10,200	3,400 ~ 4,300	Trace	72~76	2,100 ~ 2,530	1.3~1.6

7. 열분해 기름의 성분분석

열분해 기름의 성분분석을 Gas chromatography에 의하여 waste plastic의 분해기름을 분석한 결과는 < Fig 5 >에 표시하고 또 IR - Spectrophotometry을 사용하여 분석한 것을 < Fig >에 표시 하였다.

< Fig 5 >를 고찰하면 waste plastic의 분해기름은 탄소수가 C₇ ~ C₂₈ 범위의 직쇄탄화수소 사슬을 가진 탄화수소의 혼합물임을 알 수 있

었다. 또 C₁₁ ~ C₁₈ 범위의 탄화수소는 비교적 적게 함유하고 있음을 알 수 있었고 결과적으로 탄소수가 C₈ ~ C₁₁ 사이의 탄화수소 범위는 휘발유와 거의 유사하며 그 이상의 탄화수소의 것들은 경유나 등유에 비슷한 것이었다.

< Fig 6 >의 waste plastic을 열분해한 기름에 대한 IR - spectrophotometry¹²⁾에서 보는 바와 같이 752cm⁻¹에서 -CH₂ 결합의 흡수가 약간 일어나는 것은 폐프라스틱 사슬이 절단이 일어난 결과이며, 또 915 cm⁻¹에서는 2중결합

의 흡수가 일어났고 1380 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} , 2870 cm^{-1} 및 2940 cm^{-1} 에서 각기 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ 및 $-\text{CH}$ 기의 신축 진동에 의한 흡수가 일어났으며 1650 cm^{-1} 에서 $-\text{C}=\text{C}-$ 의 흡수가 약하게 일어났다. 그리고 1730 cm^{-1} 에서 일어난 흡수비와 $3300\text{ cm}^{-1} \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 일어난 흡수비는 각기 $-\text{COOH}$ 및 $-\text{OH}$ 기의 신축진동 등에 의한 것으로 플라스틱 제품의 가공과정에서 첨가시킨 고급 알코올과 에스테르류의 가역제가 분해기름에 혼합된 것으로 추정된다.

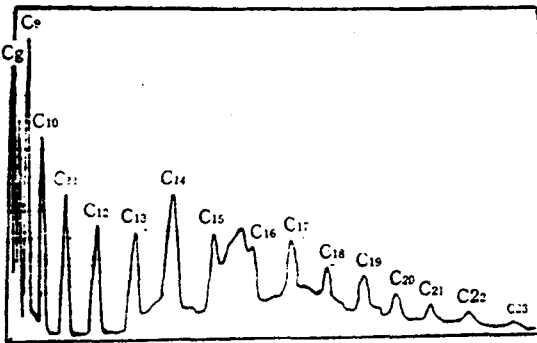


Fig. 5. Chromatogram of Thermal decomposed oil from waste plastic.

Column: 3%5E-30(80-100mesh) [Chrom-sorb. W 80-100mesh], length: $6'1\frac{1}{4}''$
 Injection temperature: 230°C Detect temperature: 250°C .
 Chart speed: $20''/\text{hour}$, Carrier gas flow: $60\text{ml}/\text{min}$, Carrier gashe
 Dotecter: T.C.D., -Oven temperature: $100-250^\circ\text{C}$ at $6^\circ\text{C}/\text{min}$.

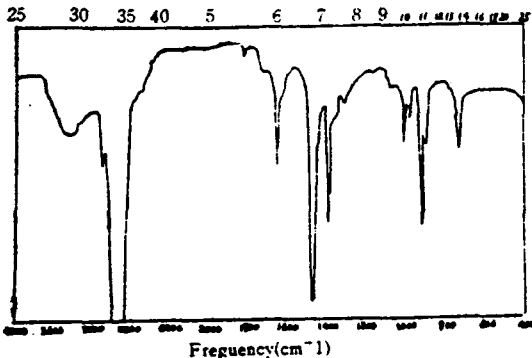


Fig. 6. Infrared Spectrum of Thermal decomposed oil from waste plastic.

8. 열분해 물질의 자원화 재활용

프라스틱류의 폐기물을 열분해하여 생성된 분해 잔사물, 분해기름 및 분해가스는 각기 액체 또는 기체 연료로 이용할 수 있으며 점성이 큰 높은 끓는점 분해기름은 윤활유를 대용할 기름으로 이용이 가능하다.

더우기 300°C 정도에서 분리되는 점성물은 유도파라핀과 양초 등의 원료로 이용 가능하다.

분해 잔사물에는 플라스틱 제품의 가공과정에서 첨가된 가역제, 안정화제, 안료 및 충전제 등의 혼체가 되어서 여러가지 금속 산화물과 나무성분이 포함되어 있다. 그래서 열분해된 탄화물을 얻게 되며 이를 약품으로 활성화 하여서 흡착제로 이용할 수가 있고 또 양이온 교환체로도 이용하고 건축자재의 충전제 골 벽들 사이를 메꾸는 원료로 사용할 수가 있다.

회수되는 가스등은 자체공정의 원료로서 충분히 사용이 가능하다. 본 연구 과정에는 공해가 없는 무취공정임이 특징이다.

V. 결론

폐기프라스틱에 대한 재활용에 관한 연구를 하고자 페프라스틱을 열분해 실험한 결과를 다음과 같이 얻었다.

1. 열분해 생성기름의 수율은 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 에서 최적이며 원료에 대하여 약 54.7%를 얻었다.
2. 반응시간은 약 2~3시간이며 공간속도는 유속이 $8 \sim 16\text{ cm}/\text{sec}$ 가 좋다.
3. 열분해의 페프라스틱 수율은 카본블랙을 약 23.5% 얻을 수 있다.
4. 끓는점이 높은 중질기름의 발열량은 $9820\text{ Kcal}/\text{kg}$ 을 얻는다.
5. 공장운전 설계를 제시한다.

Reference

1. S. Mukherjee and S. Bhattacharya: I. Am

- Chem. Soc. 71 p. 1725 (1949).
2. H. Sinn, W. Kaminsky und J.J. Anning, *Angew Chem*, 88 p. 737 (1976).
 3. A.J. Daiumbo and S.B. Smith: I, *Am Chem, SOC* 74 p. 61 (1962).
 4. A.B. Wheatland, et. al., *Chemistry and Industry*, 632 (August 1975).
 5. Kenneth H. Lanouette., Edger G. Paulson., *Pollution engineering*, Vol. 8, part 10, 55 (1976).
 6. R. Srinvasaraghavam., et. al., *Mid Ail. Ind. Waste Conf. (ZZZ)* 9th, 154 (1977).
 7. Robert E. Wing, et. al., *U.S. part.*, 4,083, 783 (1978).
 8. Robert E. Wing, W.Z. Rayford, *J. Appl., Polym. Sci.* Vol. 22, 1405 (1978).
 9. B.M. Kim, DA Amodeo, *Environmental progress*, Vol. 2, No. 3, 175 (August 1983).
 10. Yong Wook, Kim: *Kyung Hee Univ., Seoul, Korea* 11: 115-126 (1982).
 11. 최승제, 플라스틱의 열분해에 관한 연구, 단국대학교 논문집, 제 11 편, (1977)
 12. 유철모, 플라스틱의 열분해에 의한 처리 이 용에 관한 연구, 서울시립대학교, 석사논문 (1982).
 13. Doh Kap Soo, *Korea Solid waste engineering Soc. 1st workshop*, nov. 22-23, 121-147 (1985).