

폐플라스틱 유동층 열분해 공정연구

선도원, 조성호, 배달희, 손재익
한국에너지기술연구소 폐자원활용연구팀

Study of Waste Plastics Pyrolysis Process in a Fluidized Bed Reactor

Dowon Shun, Sung-Ho Cho, Dal-Hee Bae, Jae-Ek Son
Korea Institute of Energy Research, Taejon 305-343

서론

폐플라스틱의 열분해 기술은 소각이나 매립으로는 처리가 용이하지 않은 합성고분자 폐기물의 무공해 처리와 에너지 회수라는 두 가지 과제를 하나의 기술로 해결한다는 취지로 개발이 진행되어 왔다. 이러한 연구는 선진 일본, 독일 등 국토 면적이 좁고 인구가 과밀하여 매립지의 여유면적이 부족한 국가에서 활발하며 현재 상용화 기반이 구축되었다. 국내에서도 최근 국민의 환경의식 증대 및 학계·연구소 등에서 공정기술 개발로 수년내 기술의 완성을 이룰 것으로 짐작된다.¹⁾

폐플라스틱 열분해 공정은 실험실적 기초반응에서 얻은 자료를 바로 표준엔지니어링의 적용으로 상용화할 경우 많은 문제점을 발생시킨다. 이는 주로 공정상의 문제점을 소규모 장치에서 파악할 수 없다는 이유에서 나타나며 실험실적 환경과 상용장치 환경의 차이에서 나타나는 열전달, 물질이동의 차이에 의한 반응구조의 차이, 상용공정의 유지에 필요한 시료의 공급기술의 특이함, 반응기 내의 탄소침착특성, 생성물의 경제적 회수기술 등의 세부사항을 별도연구를 통해 밝혀야 한다는 점이다.

본 연구는 연구열분해 상용장치의 공정개발을 목표로 실제 산업체 발생 폐플라스틱을 수집하여 벤치규모 열분해 장치에서 열분해하고 분해특성을 조사하였다. 본 연구에서는 공정의 유지에 역점을 두고 기술적으로 여러 분야에서 효용이 입증된 유동층 반응기를 이용 열분해 연구를 수행하였다. 연구의 내용은 폐플라스틱을 안전처리와 동시에 유효성분 회수를 위한 상용공정 개발을 위해 원료의 공급, 공정의 유지, 생성물의 선택적 생산과 관련한 공정특성 파악에 주력하였다.

실험

열분해 실험장치의 공정도는 Fig. 1과 같다. 장치는 시료공급부, 유동층 반응기, 생성물 회수부로 나누어진다. 반응기의 가열은 전기로에 의한 외열식 가열법을 적용 생성가스의 공기나 연소가스에 의한 회석을 방지하였다. 또한 단순열분해 반응의 특성을 파악하기 위하여 유동화 가스로는 불활성인 질소를 사용하였다. 실험은 유동층 반응기에 모래를 일정량 채우고 유동화 가스를 주입하면서 설정 온도까지 예열한 후 정상온도와 유동화 조건에서 설정유량대로 플라스틱을 투입하면서 수행하였다.

시료는 국내 산업체에서 발생된 폐합성수지(LDPE, HDPE, XLPE, rubber, ABS)

를 수집하여 사용하였으며 PS는 원료수지와 styrofoam 포장재를 사용하였다1).

결과 및 고찰

Table 1에 열분해가스와 분해유 수율을 나타내었다1,2,4). 비교를 위해 분해온도는 모두 600°C를 유지하였다. 그러나 ABS의 경우 시료와 공정의 특성이 바뀐 관계로 500°C에서 분해가 진행되었다. 가스 발생은 XLPE, HDPE, LDPE 등 polyolefin들이 많으며, EVA가 비교적 많고 고무 벨트와 스티로폼의 열분해에서는 가스가 거의 생성되지 않았다. 대부분의 플라스틱들이 주쇄나 측쇄에 파라핀 구조를 포함하고 있어 가스 성분 중에는 β 분해에 의한 C_2^* 와 C_2 발생이 가장 많고 5) C_3 , 메탄 등이 뒤를 잇고 있으나 고무의 열분해에서는 이례적으로 C_3 가 많았다.

Table 2는 생성오일의 성분 분석 결과중 해석이 용이한 C_{12} 이하의 분석치를 나타내었다. LDPE, HDPE 회수 오일에는 고비점 성분이 많으며, 지방족과 방향족 성분의 구분도 비교적 용이하여 전 영역에 걸쳐 지방족의 비율이 압도적임을 확인할 수 있었다.

스티로폼 회수 오일에는 스티렌이 28%로 많기는 하나 선도원 등3)의 순수 PS 시료를 이용한 시험 운전 때의 동일한 온도에서 단량체 회수율 50% 전후보다는 훨씬 낮다.

고무 벨트 회수 오일에는 리모넨/인덴 등이 가장 많았고 메틸에틸 벤젠, 스티렌, 자일렌 등 다양한 방향족 화합물의 비율이 스티로폼의 경우보다 높았다. 이는 물론 합성 고무가 스티로폼보다 다양한 지방족 구조를 포함하고 있기 때문이다.

EVA와 XLPE 회수 오일은 시료가 지방족임에도 상당량의 방향족 성분이 포함되어 있으며 C_{11} 이하 저비점 성분의 방향족 비율은 EVA가 높다. 그럼에도 불구하고 외형적 오일의 형태는 XLPE가 액체인데 비하여 EVA 회수 오일은 검은 왁스 형태였다. 이같은 사실의 원인은 EVA가 다단 분해 과정을 거치며 매우 점도가 높은 물질이 다량 생성된 때문으로 추정된다.

ABS에는 다량의 스티렌이 포함되어있고 이에 따라 스티렌계 플라스틱류와 같은 물성을 나타내었으며 성분분석에서도 다량의 방향족이 검출되었다. Table 4에 나타난 바와 같이 C_{12} 이하의 성분에서 지방족이 전혀 검출되지 않는 특이성을 보여주었다. 이는 ABS에 포함된 butadiene등의 성분 또한 주쇄분해에 이어 2차 반응을 일으켜 방향족 화합물로 생성되는 것으로 보아진다. 측정기기의 특성에 따른 한계에 의하여 acrylonitrile에 포함된 질소성분은 오일 및 가스에서 검출하지 못하였다.

참고문헌

1. 김영성, 선도원, 이영우, 손재익 : 고분자 폐기물의 열분해 처리, 화학공업과 기술, Vol. 11, pp. 238-248 (1993).
2. 김영성, 선도원, 배달희, 조성호, 손재익 : 폐플라스틱 유동층 열분해 공정개발 연구 (II), 대체에너지기술개발사업 연구보고서 931D104-103AG1, 상공자원부, 95 pp. (1994).
3. 선도원, 김영성, 배달희, 조성호, 손재익, "벤치규모 유동층 폐플라스틱 열분해," 한국 폐기물 학회지, Vol. 12, pp.120-130 (1995).

4. 김영성, 선도원, 배달희, 조성호, 손재익, "폐플라스틱 유동층 열분해 공정개발 연구 (I), 대체에너지기술개발사업 연구보고서 911D104-112FG1, 상공자원부, 107 pp. (1992).
5. Gates, B. C., Katzer, J. R., and Schuit, G. C. A. : Chemistry of Catalytic Processes, McGraw-Hill, New York, NY, 464 pp. (1979).

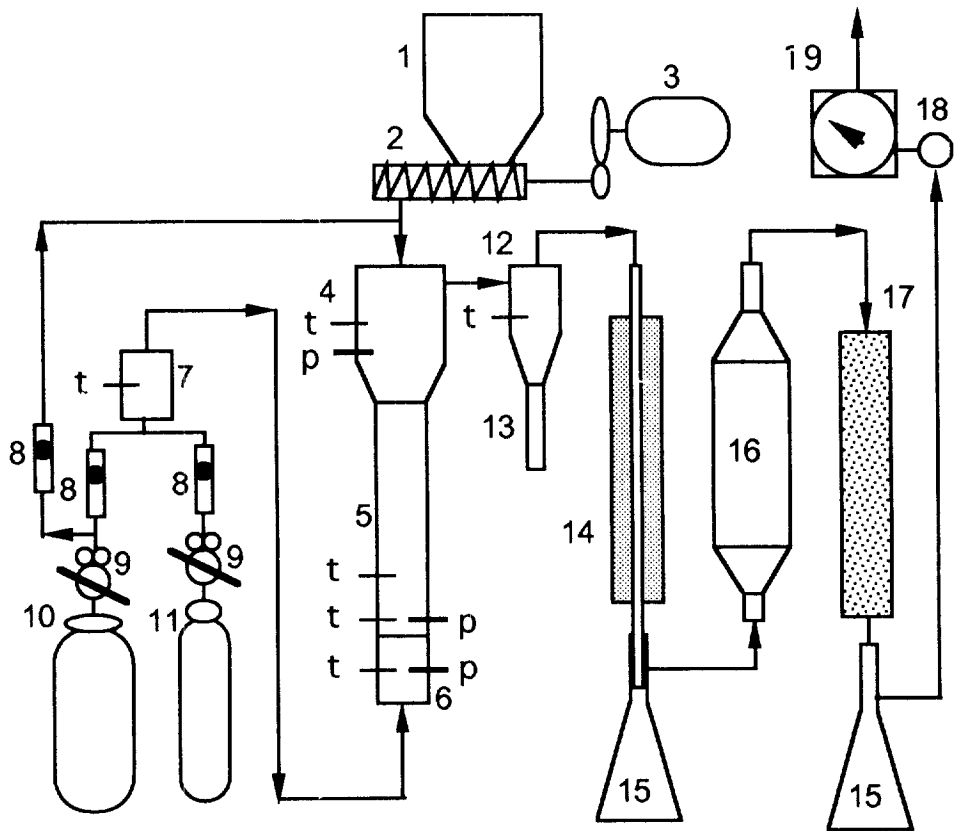


Fig. 1. Diagram of bench-scale fluidized-bed pyrolysis system: (1) feed hopper, (2) feeder, (3) motor, (4) disengager, (5) reactor, (6) gas distributor box, (7) gas preheater, (8) flowmeter, (9) pressure regulator, (10) liquid nitrogen, (11) CO₂, (12) cyclone, (13) dust collector, (14) condenser, (15) oil receiver, (16) packed bed, (17) gas sampling port, (18) wet test meter, (19) flare. T101's indicate temperature measuring points, and P101's indicates pressure sensors.

Table 1. Yields of pyrolysis product oil and gas(wt %)

	HDPE	LDPE	XLPE	Rubber	EVA	PS(I)	PS(II)	ABS
가스	36.0	16.3	39.6	1.4	11.2	-	11.8	25.3
C1	8.1	2.5	12.3	0.2	2.4	-	2.2	2.1
C2=	11.3	4.8	13.6	0.1	3.2	-	9.6	5.7
C2	6.2	0.8	6.1	0.1	1.2	-	-	
C3	10.0	4.7	6.8	0.8	3.7	-	-	7.9
C4	0.4	2.5	0.7	0.2	0.8	-	-	7.8
Oil	41.0	32.7	19.0	28.5	47.6	85.1	60.0	56.0
Carbon	-	-	9.3	9.3	12.0	4.3	1	-
Total recovery	77.0	49.0	67.9	39.2	70.8	89.4	72.8	81.3

Table 2. Analysis of product oil(wt %)

Component	Boiling -point (°C)	HDPE	LDPE	XLPE	Rubber	EVA	Styro foam	ABS
C ₅ under								0.93
Benzene	80			5.03	3.21	3.08	5.58	0.95
C ₇	98	5.7		2.01		3.66		0.46
Toluene	110						6.87	4.39
C ₈	126	2.25	3.13					3.73
Xylene	139			.59	7.57	4.24		3.09
Styrene	145			3.96	8.47	3.04	28.01	20.25
M.E.-benzene ¹⁾	150				9.76			9.38
C ₉	151	8.55	4.91	6.17		4.3		0.56
3M-benzene ²⁾	170				6.69	5.34		1.86
C ₁₀	174	9.79	8.91	14.21	1.66	7.96	6.53	6.68
Limo. ³⁾ , Indene	176		.47	6.67	16.31	4.06	8.31	
M.P.-benzene ⁴⁾	180				4.56	6.87		
C ₁₁	196	6.41	9.39	8.78	4.43	8.57	2.5	6.13
Methyl indene	200			4.94	4.09	2.15		2.74
Naphthalene	215		.99		3.13	2.69	5.45	4.25

1) Methyl ethyl benzene; 2) Trimethylbenzene; 3) Limonene;

4) Methylpropyl benzene;