

폐플라스틱의 화학적 열분해공정 및 회수유류특성

최길호, 이중, 윤도영, 조은경, 권이섭*
 광운대학교 공과대학 화학공학과, (주)스무다엔텍*

Characteristics of Recovered Oils from Chemical Pyrolysis Process of Waste Plastics

K.H. Choi, J. Lee, D.-Y. Yoon, E.K. Cho and Y.S. Kwon*
 Department of Chemical Engineering Kwangwoon University, SmudaEnTech Ltd.*

서론

19세기초 석유화학공업의 기반으로서 페놀수지라는 최초의 플라스틱이 개발되어 현재 까지 우리의 생활에 매우 친밀한 자원으로 활용되어 왔다. 5대 범용플라스틱인 PE, PP, PVC, PS, PET 등은 전세계적으로 대략 1억5천만톤이 생산되어 폭넓은 용도로 활용되고 있다. 국내의 경우에도 700만톤의 범용플라스틱 제품을 생산하여 세계4대 플라스틱 생산국의 위치에 있다. 그러나 대량생산으로인한 원가감소의 원인으로 재활용율이 20%이하로 극히 낮으며, 최근에는 환경친화적기술의 수요가 급팽창하면서 사용용도 및 편의성에 비하여 폐기물로서의 위해성시비가 대두되고 있다. 폐플라스틱류는 현재 분리수거를 거친후, 유화처리하여 연료로 사용하고 일부는 매립 또는 소각처리하고 있으나, 폐기물의 분리회수기술의 경제성을 제고하고자 하는 시도로서 화학적 열분해법을 통한 재생유 또는 단분자의 회수기술에 관심이 집중되고 있다. 폐플라스틱의 처리법은 매립과 소각이 가장 간단한 방법으로서 활용되어 왔으나, 한국의 OECD가입에 따른 환경문제가 대두되면서 소각 또는 매립에 의한 처리방법에 제한을 받고 있다. 소각의 경우에는 수지의 종류에 따라 HCl, HCN, NOx, Dioxine 과 같은 유해가스의 발생으로 2차적인 대기오염문제를 유발시킬뿐 아니라, 매립의 경우에서도 폐플라스틱의 붕괴 또는 소멸을 촉진시킬수 있는 방법이 구체적으로 제시되고 있지 못한 실정이다. 국내 배출량 90%이상 차지하고 있는 폐플라스틱인 폴리올레핀의 경우에는 주로 열분해에 의한 오일화 또는 가스화기술이 주류를 이루고 있으나 현재까지 알려진 기술로는 원료로의 회수율이 40%미만으로 극히 낮아서 경제성의 문제를 극복하여야 하므로 사업의 운영등에 있어 난점으로 인식되고 있다. 최근 일본의 후지사이클(주) 및 일본 이화학연구소의 발표에 의하면 폐플라스틱을 저산소 또는 무산소공정으로 400℃부근에서 분해시킴으로서 혼합플라스틱 1Kg에서 오일 1리터를 회수할 수 있는 기술을 발표함으로써 경제적 가능성을 제시하였으며, 이에 국내에서도 관련연구를 시급히 진행할 필요가 있다. 본 연구에서는 (주)스무다엔텍의 원천기술인 폐플라스틱의 화학적 열분해 촉매를 활용한 연소유의 재생산공정의 정립을 위하여, 회수유의 품질특성 및 소형증류정제의 개발을 통하여 오일 회수율의 향상은 물론 신뢰성있는 제품의 공정확립에 일조하는데 그 목적이 있다.

플라스틱의 화학적 열분해

플라스틱의 재래적인 열분해 방법은 플라스틱을 무산소 또는 희박산소 상태에서 고온으로 분해하여 가연성의 기체 혹은 액체상태의 연료로 회수하는 방법이며, 2차폐기물을 발생하지 않는다는 장점을 갖고 있다. 이와같은 방법은 플라스틱의 종류 및 분해조건에 따라 정도의 차이는 있지만 열을 가하면 쉽게 분해가 가능하며, 이때 생성된 오일과 가스는 연료로 사용이 가능하기 때문에 접근이 용이하다. 그러나 복합종류의 폐플라스틱만으로 열분해를 시도할 경우 불안정한 반응생성물의 처리문제와 불균일한 열분해생성물의 조성분포와 같은 열분해방법상의 대표적인 문제들이 대두되고 있으며, 이와같은 문제점들의 해결에 부가되어 경제성의 문제가 심각하게 지적되고 있다. 이와같은 문제점들을

개선하기 위하여 다양한 방법들이 시도되고 있는데, 이중 본 연구에서 채택하고 있는 화학적 촉매를 적용하는 방법이 대표적이면서도 최대 수율을 기대할 수 있는 방법으로 각광받고 있다. 본 연구에서는 (주)스무다엔텍의 원천기술로서 확보하고 있는 화학적 촉매를 활용함으로써, 폐플라스틱의 분해능을 향상시킴과 아울러 균일한 조성으로서 화학적 열분해 생성물로 유도할 수 있으며 이를 기반으로 간단한 형태의 정제장치로서 생성물을 분리할 수 있다. 화학적 촉매가 혼합된 폐플라스틱의 화학적 열분해 특성을 조사하기 위한 실험으로 범용플라스틱의 대표적인 PP를 채택하였다. 실험장치로는 2L 크기의 반응기, 교반기, 가열기로 반응장치를 구성하며, 기상으로 생성되는 연소유를 응축시킬수 있는 냉각유체순환기, 응축기를 설치하였으며 이때 반응장치에는 온도제어기와 압력을 측정할 수 있는 장치들을 각각 부착하였다. 온도는 교반이 이루어지는 액상과 배출되는 기상의 온도를 각각 측정하였다. 반응장치에 300g의 vergin PP와 30g의 촉매(ART-PP: (주)스무다엔텍)을 혼합하여 투입하였다. 가열맨틀의 온도를 고정하여 서서히 반응기의 온도가 상승하도록 고정한후 반응기 내부의 액상 및 상부의 기상의 온도와 최초 응축물의 발생량을 시간대별로 각각 측정하였다.

PP의 화학적 열분해특성

PP 와 ART-PP를 중량비로 10:1 로 하여 촉매를 투입한 후 반응기 내부의 혼합물에 대한 온도변화를 조사하였다. 외부 가열기의 가열조건이 일정하게 부여되고 있으므로, 내부의 온도변화는 PP 의 열분해특성을 직접적으로 보여주는 자료라고 말할 수 있다. 화학적 열분해에 따른 반응기내의 온도변화를 액상의 하부온도와 기상의 상부온도로 구분하여 그림 1에 나타내었다. 하부와 상부의 온도들은 초기에 같은 양상으로 서서히 증가하였으나, 가열개시 50분 이후에는 현격한 차이를 보이기 시작하였다. 이시점 이후부터 하부 고상의 혼합물이 완전히 액상으로 전환되어 있는 것으로 추정되며, 따라서 액상의 온도는 계속적으로 같은 기울기로 증가하는 반면에 기상의 온도변화는 이보다는 훨씬 낮은 기울기로 온도가 증가되었다. 우선 하부 액상온도의 변화를 살펴보면, 초기에 맨틀의 가열에 의해 서서히 온도가 증가하다가 가열후 80분가량 경과한 후 온도변화가 급격한 상승곡선을 보이고 있다. 이때 하부 액상의 온도는 228℃로 나타나고 있었으며, 이후 300℃부근에 도달하는 90분까지는 급격한 온도변화를 보여주었다. 이후에는 120분까지는 300℃부근의 온도를 계속 유지하고 있었다. 이 이후에는 기상의 온도도 급격히 상승하였으며 기상의 온도가 100℃부터 생성된 회수유는 액상과 기상의 온도가 각각 420℃ 와 355℃에 도달하는 동안 급격히 발생되었다. 응축물의 발생은 가열개시후 1시간 경과후, 하부의 온도가 174℃에서 최초의 응축이 이루어졌으며, 최초 응축후 1시간 경과후부터 급격한 발생을 보여주었다. 이때 액상과 기상의 온도는 각각 300℃ 와 124℃를 보여주었다. 즉, 응축물의 급격한 발생을 위한 액상의 온도조건은 300℃정도이며, 이후 400℃까지는 일정한 량의 응축물이 발생됨을 알 수 있었다. 이때 기상의 온도는 355℃로서 유지되었고 기상의 온도가 다시 하강하는 180분이후부터는 추가적인 발생량이 거의 없고, 일정한 액상의 온도만 유지되고 있었다. 이때의 액상은 왁스형태로 고려되며 추가적인 응축물의 발생이 없어서 가열을 중지하였다. Cracking 이 형성되는 온도는 170~180℃ 로 추정되며, 응축물의 발생량을 일정하게 유지하기 위하여는 기상의 온도를 350℃를 넘지 않도록 유지하여야 할 것으로 보인다. 응축물의 총발생량은 부피는 351ml, 질량은 272g 으로 측정되었다. 따라서 응축물의 밀도는 775kg/m³ 이었으며, 이때 플라스틱(PP)의 회수율은 91% 으로 나타났다. 본 실험을 통해 PP 로부터 회수된 연소유의 질량분석을 통하여 연소유의 성분을 조사하였다. 이때 HP 5973 MSD GC Mass 를 사용하였다. 총109개의 성분이 검출되었으며, 탄소수의 증가에 따라 상대적인 체류시간이 늦게 나타나고 있었다.(상세한 성분 및 조성은 회사의 요청에 의하여 공표하지 않기로 함.)

ASTM 증류장치

일반적으로 원유의 정제장치의 설계는 ASTM 방법으로 기본설계가 이루어지고 있으며, 이를 다양한 용도로 변경하여 제작운영하기도 한다. 이 방법에서는 다양한 온도에 대하여 각 성분의 비등점 차이로부터 분별증류가 가능하며 일반적으로 상압에서 성분의 포화수 증기압과 온도간의 반비례적인 Antoine 식으로부터 그 온도조절이 가능하다. 따라서 단순한 방법으로서 상압의 정제장치에서는 ASTM D-86법에 근거한 증류장치를 변형하여 향류-확산이 이루어질 수 있는 재증류장치의 변형을 고안하여 4L 규모로서 제작을 하였다. 여기에는 가열기와 2L 플라스크에서 가열되어 발생된 증기가 2차의 2L의 재증류장치를 통해 상부의 응축기로 도달하면 응축되어 하부로 떨어지고 이는 재증류장치를 통해 수합되어 회수할 수 있는 방법을 적용하였다. 이때 가열온도 및 연소유의 공급량은 쉽게 조절할 수 있도록 하였으므로, 본 장치는 회분식 또는 연속식으로 활용될 수 있다. 한편, 진공정제장치는 순수한 성분을 회수할 경우 또는 빠른 시간내에 제품을 생산하기 위해 적용된다. 본 연구에서는 상압장치에 부가하여 1L 용의 소형 진공증류장치를 제작하였다. 여기서도 증기압대 온도특성에 따라 장치조작조건이 결정되어지며, 이때의 제어는 상압에서보다 훨씬 난해하다. 상압정제장치의 경우 ASTM D-86법을 변형한 장치로서 온도와 유량의 제어가 용이하고, 향류확산을 유도할 수 있기 때문에 본 실험에 적절한 장치인 것으로 판단된다. 한편, 진공장치의 경우 진공라인의 적절한 설치 및 배치가 우선적으로 고려되어야 하므로 이에 대한 기술적인 장치설계가 필수적이다. 본 연구에서는 본 연구진의 다년간 경험을 통하여 감압장치의 설계를 도모하였고 이를 통하여 압력제어 및 온도제어를 도모하였다. 그러나 감압장치의 경우 ASTM D 1160법에 준하여 회분식으로만 회수된 연소유를 정제하도록 하였다. 실험조건으로는 가열온도의 변화 및 압력의 변화를 고려하였고, 분석결과에 의거하여 각 성분별로 발열특성을 조사함으로써 온도별로 생산되는 제품의 특성을 판별할 수 있도록 하였다. 즉, 성분별 비등점차이로부터 나프타, 경유등을 구별할 수 있는 소형 장치를 개발함과 아울러 생산된 제품의 품질을 확인할 수 있도록 하였다.

정제유특성분석

정제장치를 이용하여 페플라ستيك에서 회수된 복합성분의 연소유를 각 제품의 특성별로 분별증류하였다. 여기에서는 원유의 성분분석법을 그대로 적용하였으며, 각 제품별 수율을 조사하여 본 화학적 열분해법에 대한 경제성을 동시에 고찰하였다. 가열조건은 400°C 까지 도달하도록 하였으며, 이를 온도별로 구분하면 경탄화수소영역(Light Hydrocarbon Range: under C5), 나프타영역(C5~190°C), 중증류영역(Middle Distillate Range:155~360°C), HGO(360~400°C), 잔사유(Residual)로 각각 구분하였다. 이와같은 등급으로 구분된 증류액들을 육안으로 확인한 결과 가솔린성분의 경우 색상이 투명하게 나타나고 있으며, 석유(kerosene)와 경유(diesel)로 구분될 경우 색상이 탁하게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 증류전에 복합성분의 연소유의 전체적인 특성을 조사하면, API와 동점도가 각각 52.2와 1.49cSt (at 38°C)로 측정되었다. 또한 유동점은 -50°C이하인 것으로 측정되었다. 이때 제품별 수율을 조사하기 위하여는 상압정제장치가 적절하며 엄밀한 온도제어를 통해 각 제품별 수율을 개략적으로 검토하면, Lt. Ends가 1.87%, Full Range Naphtha(C5~190°C)가 41.28%, Middle Distillate(190~360°C)가 38.44% 그리고 AR(360°C 이상)은 18.41%로 나타났다. 이와같은 경우 일반원유와 비교할 경우 저유동점, 경질(condensate)원유로서 이와 유사한 제품별 수율특성을 갖고 있는 것으로 추정된다.

S사의 시험성적을 통해 조사한 제품별 수율에 대하여 상세히 살펴보면, LH(Light Hydrocarbon)영역에서는 propane 이 0.09%, butane 이 1.78%의 수율을 보여주었으며, Olefines 의 함량이 gas중에 30%를 포함하고 있었다. 나프타영역에서는 C5에서 75°C까

지로 구분되는 LSR유분과 가솔린 유분이 각각 11.27과 23.87%로 나타났으며, 가솔린의 경우 옥탄가가 89.7로서 다소 낮은 것으로 나타났다. 따라서 옥탄가향상제(MTBE)등을 첨가하고, 청정제, 부식방지제, 연비개선제등 각종 첨가제를 사용할 경우 가솔린의 제품으로서의 생산이 가능할 것으로 전망된다. 즉, 전체 나프타 성분은 전체중에서 35.14%로서 충분한 경제성을 갖고 있는 것으로 관측된다. 155~360°C에 해당되는 Middle Distillate 영역에서는 kerosene 유분(155~235°C)과 diesel 유분(235~360°C)로 구분이 되는데, kerosene 유분의 냉각점은 -70°C이하이고, Flash 점이 46°C로 나타나고 있으므로, 이때에도 마찬가지로 부식방지제등의 첨가제를 사용할 경우 kerosene으로의 제품생산이 가능할 것으로 판단된다. Diesel 유분의 경우 세탄지수가 65.8로 나타났으며, Flash점이 103°C로서 이 제품역시 경유대체연료로서 사용이 가능할 것으로 판단된다. 이제품의 수율은 각각 15.02 와 29.65로 나타났다. 잔류물로서 HGO 와 잔사유등이 있는데 각각의 수율은 8.42%와 9.99%로 나타나고 있다. HGO 의 경우 벵커C유의 대체품으로서 사용이 가능할 것으로 보이며, 잔류물일 경우 유황의 성분함량이 점차적으로 증가하고 있었으며 동점도의 경우 4.77cSt(at 100°C)로 나타나고 있다. 이와같이 본 연구를 통해 개발된 소형정제장치를 통해 정제된 제품별 특성들을 검토하였으며, 그 결과 개발된 장치는 기존의 ASTM법을 잘 만족할 수 있으며 본 연구에 적절히 활용될 수 있음을 알 수 있었다.

결론

본 연구에서는 폐플라스틱(PP)의 화학적 열분해 공정을 이용하여, 회수된 복합연소유의 질량분석법으로서 성분분석을 우선적으로 실시하였으며, 이를 근거로 ASTM법을 응용한 소형정제장치를 개발하였다. 개발된 장치를 활용하여 복합성분의 연소유를 제품별로 정제하였으며, 생산된 제품의 특성을 분석한 결과 기업에서 만족할 수준의 원유회수 및 정제유의 평가결과를 얻을 수 있었다. 이와같은 연구의 결과들은 폐플라스틱의 연료화에 대한 기술력의 제고에 있어 자료의 DB화에 밑거름이 될 수 있을 것이다.

감사

본 연구는 2001년 광운대학교 산학연 공동기술개발 컨소시엄사업(과제번호 6번)의 일환으로 진행되었습니다. 서울지방중소기업청, 서울특별시와 (주)스무다엔텍의 연구비지원에 감사드리는 바입니다.

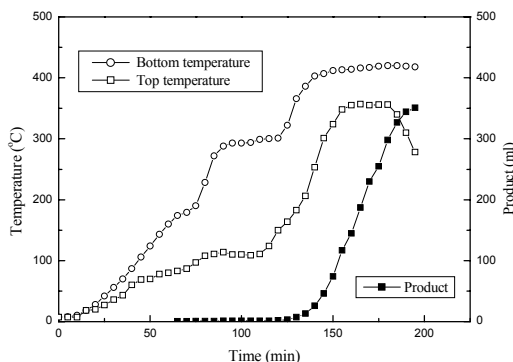


그림 1. PP의 화학적 열분해특성(PP:ART-PP=10:1).

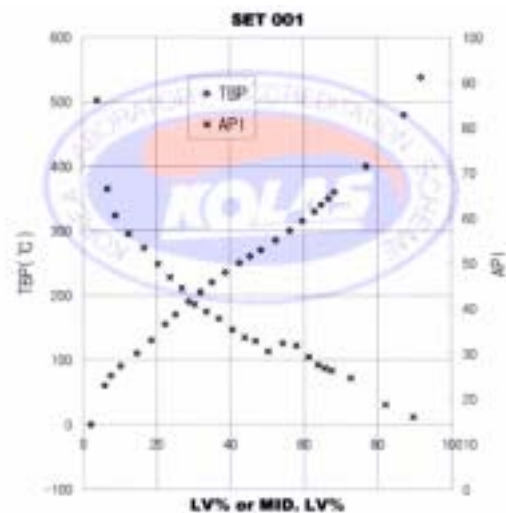


그림 2. TBP & API graph by KOLAS.