



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월30일
(11) 등록번호 10-1507017
(24) 등록일자 2015년03월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10G 1/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0093547

(22) 출원일자 2007년09월14일

심사청구일자 2012년09월10일

(65) 공개번호 10-2009-0028173

(43) 공개일자 2009년03월18일

(56) 선행기술조사문헌

JP2001055583 A

JP2001059089 A

JP2002212571 A

US5855768 A

전체 청구항 수 : 총 10 항

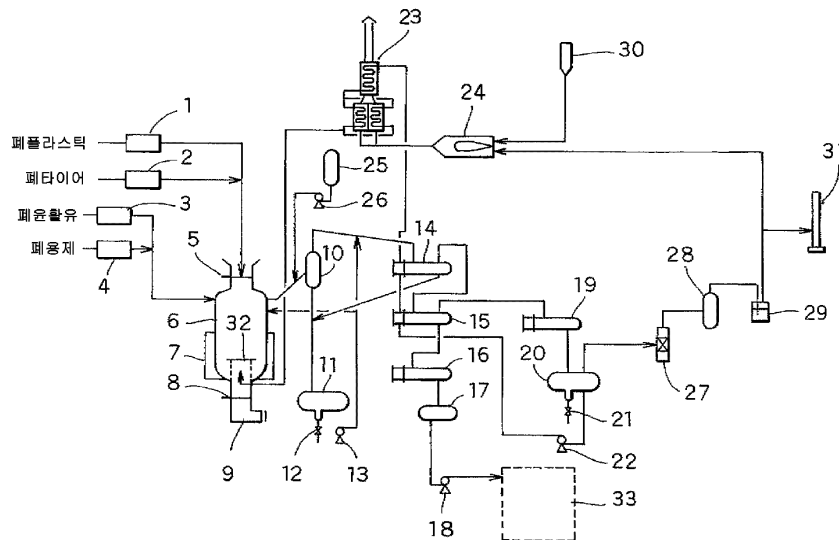
심사관 : 김길수

(54) 발명의 명칭 폐기물의 유화방법

(57) 요약

본 발명은 코킹이 발생하는 것을 억제하면서, 폐플라스틱, 폐윤활유, 폐타이어, 폐용제, 탱크 슬러지 등을, 보일러 연료유, 디젤 발전 연료유로 사용할 수 있는 고품질의 액체연료로 전환하도록 한 폐기물 유화방법을 제공한다. 폐기물을 열분해조에서 가열하고 용융시켜 열분해하여 열분해 가스를 회수하고, 이 열분해 가스를 응축시켜 열분해유를 얻는 한편, 얻어진 열분해유 중 경질유를 저온에서 분류함으로써 코킹원인물질을 분리하고, 이 경질유를 고온 연소가스와 열교환하고 소정의 온도로 상승시켜, 열분해조에 순환시켜 열원으로 한다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

폐기물을 열분해조에서 가열하고 용융시켜 열분해하여 열분해 가스를 회수하고, 이 열분해 가스를 응축시켜 열분해유를 얻는 한편,

열분해조(6)로부터 추출된 중질유(重質油)가 분리된 열분해 가스는 열교환기(15)로 보내지고, 열분해 가스로부터 코킹원인물질들을 포함하는 중질유(中質油)를 분리하며, 더욱이 중질유(中質油)가 분리된 열분해 가스를 냉각기(19)에서 냉각하여 얻어진 경질유의 일부를 열풍노(24)의 연료로서 이용하는 한편, 연료로서 이용하는 부분을 제외한 경질유의 잔부를 열교환기(15)에서의 열분해 가스의 열교환 매체로 이용함으로써, 125℃이하의 저온에서 열분해 가스로부터 코킹원인물질들을 분리하는 것을 가능하게 하는 동시에, 열교환된 경질유를 열풍노(24)의 고온 연소가스와 열교환하여 소정의 고온으로 온도 상승시키고, 열분해조(6)의 바닥에 순환시켜 열분해의 열원으로 하도록 한 것을 특징으로 하는 폐기물의 유화방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

경질유를 저비점 방향족으로 회석하여 열분해조에 순환시키도록 한 폐기물의 유화방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

경질유를 고온 연소가스와 열교환하는 고온가스 발생기에서의 경질유의 가열관 안의 평균유속을 25m/sec 이상으로 함으로써, 코킹이 생성되는 것을 억제하는 동시에, 운전중에 가열관 안을 디코킹하도록 한 폐기물의 유화방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

폐기물이 페플라스틱, 폐윤활유, 금속부품을 제거한 페타이어, 폐용제 및 탱크 슬러지로부터 선택되는 1개 또는 복수개인 폐기물의 유화방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 얻어진 열분해유 중의 중질유(中質油)를 상온상압하, 같은 양의 메탄올액과 혼합하여 불순물을 추출함으로써, 중질유(中質油)를 고품질화하는 한편, 메탄올을 회수하여 재사용하도록 한 폐기물의 유화방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

열분해 경질유를 150℃로 가온하여 사용하고, 염화비닐을 포함하는 혼합 페플라스틱을 용해하는 동시에 용량을 줄이며,

이 용해하여 용량을 줄인 페플라스틱을 열분해 경질유와 함께 온도 300℃, 체류시간 1시간의 조건하에서 $29.4 \times 10^4 \text{Pa} \sim 49.0 \times 10^4 \text{Pa}$ ($3 \sim 5 \text{kgf/cm}^2$)의 압력범위로 가압하여 탈염화수소 반응을 시킨 후, 열분해하도록 한 폐기물의 유화방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

열분해 경질유를 380℃로 가열하여, 고온가스로 하여 탈염화수소조에 불어넣어, 탈염화수소조 안을 300~350℃로 가열하며, 염화비닐을 포함하는 혼합 페플라스틱을 용해하여 탈염화수소 반응을 시킨 후, 열분해조로 옮겨 열분

해하도록 한 폐기물의 유화방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

염화비닐 및 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 폐플라스틱을 파쇄하고, 110℃로 가열한 에틸렌글리콜을 담은 비중분리조에서 탈포 폴리스틸렌을 탈포하고 용량을 줄이며, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리스틸렌을 염화비닐, 염화비닐리덴 및 폴리에틸렌테레프탈레이트로부터 분리하여, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리스틸렌을 열분해조로 옮겨 열분해하도록 한 폐기물의 유화방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

알칼리를 첨가하여 180℃로 가열한 에틸렌 글리콜 또는 알칼리를 첨가하여 280℃로 가열한 트리에틸렌글리콜에, 염화비닐, 염화비닐리덴, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 채우고, 폴리에틸렌테레프탈레이트는 테레프탈산염에 해중합시키는 한편, 염화비닐 및 염화비닐리덴은 탈염화수소하고, 이 탈염화수소 처리후의 염화비닐 및 염화비닐리덴을 열분해조로 옮겨 열분해하도록 한 폐기물의 유화방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

열분해조에 교반기를 설치하고, 교반기에는 열분해조의 조 내면에 따른 형상의 복수개의 교반날개를 설치하며, 1개의 교반날개로부터 열분해조의 내면을 향하여 고온증기를 불어내도록 한 폐기물의 유화방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 폐기물의 유화(油化)방법에 관한 것으로, 특히 코킹(caulking)이 발생하는 것을 억제하면서, 폐플라스틱, 폐윤활유, 페타이어, 폐용제, 탱크 슬러지(sludge) 등을, 보일러 연료유나 디젤 발전 연료유에 사용할 수 있는 고품질의 액체연료로 유화하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 환경오염이나 온난화 현상이 현저한 문제로 대두되고 있어, 일반폐기물이나 산업폐기물을 어떻게 재활용할지가 중요한 과제로 떠오르고 있다. 일반폐기물 및 산업폐기물에는 폐플라스틱, 폐윤활유, 페타이어, 폐식용유, 폐용제, 탱크 슬러지 등이 포함되는데, 종래 이러한 폐기물은 대체로 다음과 같이 처리되었다.

[0003] 폐플라스틱은 일회용품이나 건축재의 원재료, 고로(高爐) 환원재, 가스화, 고형연료 등의 원료로서 이용되고 있다. 또한, 폐윤활유는 가열장치에 의해 물과 기름을 분리한 후 여과하고, 가열에 의해 경질유분을 분리하며, 원심분리기로 슬러지를 제거하여 재생 중유(重油)로서 이용되고 있다.

[0004] 페타이어는 시멘트, 보일러 고체연료, 가스화의 열원으로서 이용되며, 또한 가공하여 재생고무, 분말고무, 궤도 완충재 등으로 이용되고 있다. 또한, 폐식용유는 비누, 시료, 도료의 원료로 이용되고 있는데, 최근에는 알코올로 에스테르화하여 버스 등의 디젤 엔진이나 디젤 발전의 연료로도 이용되고 있다.

[0005] 탱크나 탱크 트레일러의 슬러지 안의 찌꺼기(왁스 찌꺼기)는 폐윤활유 처리와 마찬가지로 처리되는 경우가 있는데, 대부분은 소각되고 있다.

[0006] 최근, 폐플라스틱, 폐윤활유, 페타이어를 열분해함으로써 유화하는 방법이 여러가지 제안되어(예를 들어, 일본특허공개 평07-233373호 공보, 일본특허공개 평08-143872, 일본특허공개 평09-57228호 공보, 특허공표 2000-516658호 공보), 그 재활용의 면에서 주목받고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0007] 그런데, 열분해조를 직접 가열함으로써 열분해에 필요한 열을 공여하도록 하면, 열분해조의 내벽에 코킹이 발생하고, 가열로의 관(管)내에도 코킹이 발생한다.
- [0008] 한편, 열분해유를 열분해조에 붙여넣어 열분해에 필요한 열을 공여하도록 하면, 순환계 안에서의 열분해유의 가열관 안에 코킹이 발생한다. 이러한 코킹발생은 유화장치를 실용화시키는데 있어 커다란 장애가 되고 있다.
- [0009] 본 발명은 이러한 문제에 감안하여, 코킹의 발생을 억제하면서 폐기물을 유화하도록 한 폐기물의 유화방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제 해결수단

- [0010] 본 발명에 따른 폐기물의 유화방법은, 폐기물을 열분해조에서 가열하고 용융시켜 열분해하여 열분해 가스를 회수하고, 이 열분해 가스를 응축시켜 열분해유를 얻는 한편, 얻어진 열분해유 중 경질유를 저온에서 분류(fractionating)함으로써 코킹원인물질을 분리하고, 이 경질유를 고온 연소가스와 열교환하여 소정의 고온으로 온도상승시켜, 열분해조에 순환시켜 열원으로 하도록 한 것을 특징으로 한다.
- [0011] 본 발명의 하나의 특징은, 열분해유 중의 경질유를 저온에서 분류함으로써 코킹원인물질을 고온측으로 분류하여 분리하고, 이 경질유를 가열관으로 유통시켜 고온 연소가스와 열교환하여, 소정의 고온 예를 들어, 약 420~460℃로 상승시켜 열분해조의 열원으로 하며, 2단계로 열분해하는 경우에는, 예를 들어, 약 330~390℃로 상승시켜 저온의 열분해조의 열원으로 하도록 한 점에 있다.
- [0012] 이에 의해, 경질유의 가열관 안에서의 코킹이 발생하기 어려워지고, 또한 열분해조를 직접 가열하지 않기 때문에, 열분해조 안에서도 코킹이 잘 발생하지 않는다. 그 결과, 폐기물의 유화장치를 실용화시키는데 있어서의 장애를 제거할 수 있으며, 페플라스틱, 폐윤활유, 금속부품을 제거한 페타이어, 폐용제 및 탱크 슬러지 중의 하나 또는 혼합물을 유화할 수 있다.
- [0013] 일반적으로 고비점 탄화수소일수록 열역학적으로 안정도가 낮고, 분해가 일어나기 쉬우며, 또한 비점이 동등한 경우에는 파라핀이 가장 분해되기 쉽고, 올레핀, 나프텐, 방향족의 순으로 이어진다. 파라핀은 저급일수록 열안정성이 높다. 방향족환의 축합에 있어서, 예를 들어, 벤젠의 축합에 의해 비페닐(C₁₂H₁₀, 비점 255℃), 올레핀(비점 295℃), 안트라센(비점 342℃)의 생성이 촉진된다. 이 물질들은 빈번하게 코킹을 생성시키기 때문에, 고온의 분류에 의해 경질유로부터 저감하여 제거한다.
- [0014] 순환하는 경질유에는, 열적으로 안정적인 톨루엔이나 벤젠 등의 저비점 방향족을 정기적으로 혼합하여 코킹원인 물질을 회석하는 것이 좋다.
- [0015] 경질유를 고온 연소가스와 열교환하는 고온가스 발생기에서의 경질유의 가열관 안의 평균유속을 약 25m/sec 이상, 바람직하게는 약 30m/sec 이상으로 하면, 예를 들어 가열관 안을 약 2sec 이하, 바람직하게는 약 1.5sec 이하의 단시간에 통과시킬 수 있고, 이에 의해 가열관 안에서 코킹이 생성되는 것을 억제할 수 있으며, 또한 가령 코킹이 생성되어도 운전하면서 가열관 안을 디코킹할 수 있다.
- [0016] 열분해유는 올레핀류가 많기 때문에 산화하기 쉽고, 착색, 악취나 침전물 생성 등에 의해 유질(油質)이 불안정하기 때문에, 주제품인 중질유(中質油)는 용제로 불순물을 추출하여 개질하고 고품질화시키는 것이 좋다. 사용하는 용제는 메탄올로, 중질유(中質油)와 같은 양 사용한다.
- [0017] 운전조건은 상온상압으로 한다. 중질유(中質油)와 메탄올을 혼합하면, 비중차에 의해 불순물을 포함하는 용제와 불순물이 제거된 중질유(中質油)로 분리된다. 전자는 가열한 후에 용제와 불순물로 분리하고, 증발한 용제는 냉각한 후 재사용한다.

효과

- [0018] 본 발명에 따르면, 페플라스틱, 폐윤활유, 페타이어, 폐왁스유, 도료 찌꺼기가 발생하는 장소에서 이용할 수 있으며, 열분해 중질유(中質油)가 고품질이기 때문에, 보일러 연료나 디젤 발전용 연료로 사용할 수 있어, 실용적인 효과가 높다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0019] [제1 실시예]
- [0020] 이하, 본 발명을 도면에 나타내는 구체적인 예에 따라 상세히 설명한다. 도 1 내지 도 3은 본 발명에 따른 폐기물 유화방법에 사용하는 시스템을 모식적으로 나타낸다. 도 1에서, 도면부호 1은 페플라스틱의 압축 곤포기(梱包機), 2는 페타이어로부터 휠(금속부품)을 분리하는 휠분리설비, 3은 폐윤활유로부터 수분을 제거하는 탈수처리기, 4는 폐도료나 폐용제로부터 경질분을 추출하는 진공증발기, 5는 페플라스틱이나 페타이어의 투입기, 6은 페플라스틱이나 페타이어를 용융하고, 폐윤활유 등과 함께 열분해시키는 열분해조, 7은 열분해조(6)의 외벽을 가열하는 가열장치, 8은 열분해조(6)의 바닥에 설치된 찌꺼기 추출기, 9는 빼낸 찌꺼기를 받아 냉각하는 냉각받침조, 10은 열분해 가스로부터 중질유(重質油)를 분리하는 분리조, 11은 분리한 중질유를 받는 중질유조(重質油槽), 12는 중질유조(11)로부터 테레프탈산을 빼내는 테레프탈산 추출부이다.
- [0021] 또한, 13은 중질유(重質油) 펌프, 14는 고온의 중질유(重質油)와 분류된 경질유 사이에서 열교환시켜 왁스성분 등을 분리하는 열교환기, 15는 중질유(中質油)와 경질유 사이에서 열교환시켜 경질유를 예를 들어, 약 125℃ 이하의 저온에서 분류하고 코킹원인물질을 고온측으로 분류하여 분리하는 열교환기, 16은 열교환후의 중질유(中質油)를 냉각하는 중질유 냉각기, 17은 냉각한 중질유를 받는 중질유조(中質油槽), 18은 중질유(中質油) 펌프, 19는 경질유를 냉각하는 경질유 냉각기, 20은 냉각한 경질유를 받는 경질유조이다.
- [0022] 또한, 21은 경질유조의 드레인 제거부, 22는 경질유 펌프, 23은 경질유와 고온의 연소가스 사이에서 열교환시켜 고온가스를 발생시키는 고온가스 발생기, 24는 고온의 연소가스를 발생시키는 열풍노, 25는 수산화칼슘과 열분해유를 혼합한 수산화칼슘 슬러리를 저장하는 수산화칼슘조, 26은 수산화칼슘 슬러리를 열분해 가스의 배관에 주입하는 수산화칼슘 주입펌프, 27은 NaOH 세정탑, 28은 연료가스조, 29는 연료가스 시일포트, 30은 연료조, 31은 플레어 스택(flare stack), 32는 열분해조(6)의 분리판, 33은 중질유(中質油)의 고품질화 시스템이다.
- [0023] 폐기물을 유화하는 경우, 도 1에 나타내는 바와 같이 페플라스틱은 압축 곤포기(1)에 의해 약 500mm×500mm×500mm의 크기로 압축포장된다. 또한, 페타이어는 분리설비(2)에 의해 휠이 제거된 후, 파쇄하지 않거나 혹은 500mm 정도의 크기로 에벌 파쇄된다. 이 페플라스틱 및 페타이어는 투입기(5)에 의해 열분해조(6)로 투입된다.
- [0024] 또한, 폐윤활유나 탱크 왁스 찌꺼기는 탈수처리기(3)로 탈수한 후, 펌프에 의해 예비가열하여 열분해조(6)에 붙여넣는다. 폐도료나 폐용제는 진공증발장치(4)에 의해 경질분을 제거한 후, 펌프에 의해 열분해조(6)로 붙여넣는다.
- [0025] 열분해조(6)에서는 상압, 약 420℃, 약 4시간의 열분해 반응시간이 주어짐으로써, 페플라스틱, 페타이어, 폐윤활유, 탱크 왁스 찌꺼기가 열분해되어, 열분해 가스와 열분해 찌꺼기가 얻어진다. 열분해 가스는 배관에 의해 분리조(10)로 보내지고, 먼저 중질유(重質油)가 분리되어 중질유조(11)에서 받아 테레프탈산이 추출된다. 이 중질유(重質油)는 열분해 가스와 함께 열교환기(14)로 보내지고, 앞 단계에서의 열교환기(15)로부터의 경질유와 열교환되어, 중질유(重質油)나 왁스 성분이 분리되어 중질유조(11)로 되돌아간다.
- [0026] 중질유(重質油)가 분리된 열분해 가스는 열교환기(15)로 보내지고, 경질유조(20)로부터 보내져온 경질유와 열교환되어, 경질유는 예를 들어, 약 125℃ 이하의 저온에서 분류되어 코킹원인물질이 제거되고, 열교환후의 열분해 가스로부터는 중질유(中質油) 성분이 분리되어, 냉각기(16)에서 냉각되어 중질유조(17)로 받는다. 중질유(中質油)가 분리된 열분해 가스는 경질유 성분이기 때문에, 냉각기(19)에서 냉각되어 경질유조(20)로 받는다. 경질유조(20)의 경질유의 일부는 세정탑(27)에서 NaOH 세정된 후에 연료가스조(28)에 저장되고, 시일포트(29)를 거쳐 열풍노(24)로 보내져서 연료의 일부로서 이용된다.
- [0027] 열분해조(6)에서의 열분해에 필요한 열량은 회수한 열분해유에 의해 부여된다. 즉, 응축한 열분해 경질유를 경질유 펌프(22)에서 펌프 업하고, 열교환기(14, 15)에서 열분해 가스와 열교환시켜, 예를 들어 약 125℃ 이하의 저온으로 가열하여 분류함으로써 경질유로부터 코킹원인물질을 분리한다.
- [0028] 코킹원인물질을 분리한 경질유를 고온가스 발생기(23)에서 열풍노(24)에서 발생한 고온의 연소가스와 열교환하여, 예를 들어 약 420~460℃의 고온가스로 하고, 이것을 열분해조(6)의 바닥부에 직접 붙여넣음으로써 열분해에 필요한 열량을 부여한다. 고온의 연소가스는 경질유와의 열교환 후, 약 300℃에서 고온가스 발생기(23)로부터 대기중으로 방출된다.
- [0029] 고온가스 발생기(23)의 가열관 안에는 경질유가 유통되는데, 경질유는 350℃ 이상에서 코킹을 생성한다. 그래서, 도 2에 나타내는 바와 같이, 고온가스 발생기(23)에서는 저온부(~350℃)(23A)를 설치하는 동시에, 2개의 고온부(350~460℃)(23B)를 병렬로 설치하여 전체를 3분할한다. 저온부(23A)는 연간 계속해서 사용되며, 고온

부(23B)는 정기적으로 교체하고 증기로 세정하여 디코킹한다. 2개의 고온부(23B)의 사이에 압력차가 발생하면 교체하여 디코킹한다. 고온가스 발생기(23)의 순환경질유 입구배관(23C)에는 약간의 증기가 도입된다.

- [0030] 카본, 돌, 금속 등을 포함하는 열분해 찌꺼기는, 열분해조(6)의 바닥으로부터 찌꺼기 추출기(8)에 의해 간헐적으로 냉각받침조(9)로 빠져나와 냉각된다.
- [0031] 또한, 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 분말을 수산화칼슘조(25)에서 열분해유와 혼합하고, 슬러리 상태에서 열분해 가스 배관으로 이론양의 1.5 ~ 3배를 넣어넣음으로써, 용융 및 열분해시에 발생하는 염화수소 등의 유해물질을 중화할 수 있다.
- [0032] 더구나, 열분해 가스 안에는 미반응 염화수소 등의 산성물질이 포함되는데, 이는 NaOH 세정탑(27)에서 흡수하여 깨끗한 연료가스로서 사용한다.
- [0033] 도 3은 중질유(中質油)의 고품질화 시스템(33)의 일례를 나타낸다. 도면에서 33A는 체류조, 33B는 순환펌프, 33C는 스태틱 믹서(Static Mixer), 33D는 공급밸브, 33E는 분리조, 33F는 용제냉각기, 33G는 용제증발기, 33H는 중질유(中質油) 가열기, 33J는 중질유(中質油) 냉각기, 33K는 불순물 회수조, 33L은 용제 회수조이다.
- [0034] 주제품인 중질유(中質油)는 상온까지 냉각한 후에, 고품질화 시스템(33)에 도입되고 용제추출되어 고품질화된다. 여기서는 용제 예를 들어, 메탄올을 상온상압에서 중질유(中質油)에 대하여 대략 같은 양 사용한다. 두 액체는 먼저 충분히 접촉시킨 후에 스태틱 믹서(33C)(또는 교반기 등)로 교반하고, 그 후 분리조(33E)에서 10~30분간 정치시키면, 비중차로 인해 상부 상(相)과 하부 상으로 나뉜다.
- [0035] 폐윤활유의 경우에는, 상부 상의 중질유(中質油), 하부 상의 메탄올로 분리되는데, 페플라스틱의 경우에는 종류에 따라 상하부의 상이 역전되는 경우가 있다.
- [0036] 두 액체를 분리한 후, 폐메탄올은 용제증발기(33G)로 증발시킴으로써 찌꺼기에 불순물이 농축되며, 증발한 메탄올은 용제냉각기(33F)에서 예를 들어, 40℃로 냉각하여 응축시킨 후에 재사용한다.
- [0037] 불순물이 분리된 중질유(中質油) 안에는 메탄올이 약간 남아 있기 때문에, 가열기(33H)로 가열하여 메탄올을 기화시켜 분리한 후, 냉각기(33J)로 응축하여 재사용한다. 메탄올은 약 98% 회수하여 재사용할 수 있다. 상술한 공정을 1~2회 반복함으로써, 충분히 높은 품질의 중질유(中質油)를 얻을 수 있다.
- [0038] 한편, 열분해 찌꺼기 안에는 돌, 금속, 미분해물, 열분해 카본 등의 이물질이 포함된다. 그래서, 찌꺼기 추출기(8)에 의해 이물질을 포함하는 찌꺼기를 자동적, 간헐적으로 예를 들어 30분 간격으로 빼내고, 증기나 냉각수로 냉각한 후, 냉각받침조(9)로부터 제외(系外)로 배출한다.
- [0039] 이상과 같이 본 실시예의 유화방법에서는, 열분해조(6)의 열원으로서 사용하는 열분해 경질유가 약 350℃ 이상에서 코킹을 일으키기 때문에, 다음과 같은 대책을 취하고 있다.
- [0040] 열분해 경질유의 조성을 고온가스 발생기(23)의 가열관 안에서 코킹을 일으키기 어려운 분류분으로 하기 위하여, 경질유를 비점 약 125° 이하의 저온에서 분류하고, 열역학적으로 불안정한 파라핀 등의 코킹원인물질을 분류에 의해 경질유로부터 분리한다.
- [0041] 또한, 열적으로 안정적인 페톨루엔이나 벤젠 등을 외부로부터 정기적으로 경질유에 섞어, 코킹원인물질을 희석하도록 하고 있다.
- [0042] 고온가스 발생기(23)의 경질유 입구에 소량 예를 들어, 경질유량에 대하여 약 2wt%의 증기를 주입하여, 입구부의 유속 유지와 관내 세정을 도모하고 있다.
- [0043] 고온가스 발생기(23)의 고온부(23B)의 출구관 안에서 코킹이 발생하기 쉽기 때문에, 고온가스 발생기(23)의 고온부(23B)를 증기 세정함으로써, 운전하면서 정기적으로 디코킹할 수 있는 구조를 채용하고 있다.
- [0044] 또한, 고온가스 발생기(23)의 가열관 안의 코킹생성을 억제하는 효과가 있는 방법의 하나로서, 고온가스 발생기(23)의 가열관 안을 얼마나 단시간에 통과시킬지를 생각할 수 있다. 본 실시예에서는 관내 평균유속을 약 25m/sec, 바람직하게는 약 30m/sec로 하여, 예를 들어 약 2sec 이하, 바람직하게는 약 1.5sec에 통과시키도록 하고 있다.
- [0045] 탈염화수소는 열분해조(6)의 열분해 가스의 배관에 수산화칼슘을, 원료 안의 염소를 중화시키는데 필요한 이론량에 대하여 1.5~3배 첨가함으로써 이루어진다. 수산화칼슘은 열분해유와 혼합하여 정량 펌프를 통하여 열분해 가스의 배관안으로 첨가하고, 하류측에 분리조(10)를 설치하여 비산하는 수산화칼슘 반응물을 포획하여 분리할

수 있게 하고 있다.

- [0046] 열분해유는 올레핀류가 많기 때문에 산화하기 쉽고, 착색, 악취나 침전물 생성 등에 의해 유질이 불안정하기 때문에, 주제품인 중질유(中質油)는 용제로 불순물을 추출하여 개질한다. 사용하는 용제는 메탄올로, 중질유(中質油)와 같은 양 혼합한다.
- [0047] 운전조건은 상온상압에서 처리한다. 먼저, 중질유(中質油)와 메탄올을 1대 1로 혼합하고 약 20분간 접촉시킨 후, 분리조(33E)에 넣어넣어 비중차에 의해 불순물을 포함하는 용제와 불순물이 제거된 중질유(中質油)로 분리하고, 전자는 가열한 후에 용제와 불순물로 분리하고, 증발한 용제는 냉각한 후에 재사용한다. 후자의 중질유(中質油)에는 약간의 용제가 용해되어 있기 때문에, 가열하여 용제를 증발시켜 분리한 후, 중질유(中質油)는 냉각하여 제품으로 한다. 증발된 용제는 냉각하여 재사용한다. 용제의 회수율은 약 98% 이다.
- [0048] 폐윤활유를 열분해하면, 분해가스, 경질유, 중질유(中質油), 중질유(重質油)가 얻어진다. 제품인 중질유(中質油)의 품질은, 용제추출함으로써 재(ash) 0.81~0.006 wt%, 염소 850ppm~100ppm, 유황 0.44~0.1 wt%, 질소 800ppm~70ppm으로 개선된다.
- [0049] 페타이어를 상압, 450℃, 3~5시간 보유에 의해 열분해한 후 용제추출 처리하면, 1.3~1.5wt%의 유황을 0.5wt%로 떨어뜨릴 수 있다.
- [0050] 또한, 페타이어와 페플라스틱을 혼합하여 열분해하면, 유황은 혼합비율에 따라 변동하는데, 액체 수율(liquid yield)은 혼합 비율보다 상승하는 것이 확인되었다.
- [0051] 폐식용유 중, 폐식물유의 동적 점성도(kinematic viscosity)(cst/30℃)는 25~30cst이다. 에스테르화하면 6.7cst로 개선할 수 있다.
- [0052] 페플라스틱, 폐윤활유, 페타이어의 열분해 중질유(中質油)의 점도는 약 4.0cst/30℃이다. 이 중질유는 약 20wt%의 폐식용유를 혼합하여 용제추출함으로써 글리세린을 상당히 분리할 수 있으며, 점도도 8cst/30℃가 되어 냉동고에 보존하여도 굳어지지 않을 정도의 유동성이 얻어지는 것이 확인되었다.
- [0053] 페도료에는 크실렌, 톨루엔, 초산비닐 등의 유기용제가 포함되어 있다. 먼저, 페도료를 진공가열에 의해 유기용제가 착색하지 않을 정도로 증발분리한다. 남은 찌꺼기에는 도료용 수지로 알키드, 아크릴, 멜라민 및 안료가 포함되어 있다. 이 찌꺼기를 열분해 처리함으로써 액체가 얻어진다. 찌꺼기의 양은 대폭 줄어든다.
- [0054] 탱크나 탱크 트레일러의 바닥에는 왁스 찌꺼기가 모여 있다. 이것들은 탈수한 후에 열분해 원료로 사용할 수 있다. 열분해함으로써 폐윤활유와 동등한 액체 수율 및 품질을 얻을 수 있다.
- [0055] 1. 효율화
- [0056] 용융 및 열분해에 필요한 열량은 열분해 경질유를 약 420~450℃로 재가열하여 직접 열분해조(6) 안에 넣어넣도록 하였기 때문에, 열분해조(6) 안의 열전달이 양호하고, 열분해조 안에서의 코킹이 미비하다. 페플라스틱이나 폐윤활유에는 염소가 포함되어 있다. 종래에는 고가의 압출기나 2~3시간의 체류시간(약 320℃에서)을 가짐으로써 탈염화수소를 하였는데, 본 방법을 실시함으로써 처리속도가 2~3시간 개선되고, 또한 염산을 회수하지 않고 열분해조(6)에서 바로 중화하기 때문에, 장치의 부식이 대폭 개선되었다.
- [0057] 2. 열분해 코킹 문제의 대폭적인 개선과 안정운전으로의 기여
- [0058] 열분해의 최대 포인트는 얼마나 코킹을 억제하여 장기간 운전으로 이어질 수 있는가이다. 본 실시예에서는 용융 및 열분해에 필요한 열이, 간접 가열이 아니라 열분해한 경질유를 고온가스 발생기(32)에서 약 420~460℃의 가스로서 열분해조(6) 안으로 직접 넣어넣음으로써, 코킹을 억제할 수 있었다. 또한, 분해하기 어려운 경질유 조성을 찾아내, 고온가스 발생기(23)의 입구 배관에 약간의 증기를 넣어넣음으로써, 관내의 코킹을 억제할 수 있다.
- [0059] 고온가스 발생기(23)의 가열관내 출구부(관내 350℃ 이상)에서 코킹이 생성되기 때문에, 고온가스 발생기(23)를 저온부(~350℃)(23A)와 2열의 고온부(350~460℃)(23B)로 3분할하여, 저온부(23A)는 연중 사용하고, 고온부(23B)는 정기적으로 운전하면서 증기로 세정하여 디코킹하도록 하여, 장기간 안정운전이 가능하게 되었다.
- [0060] 3. 장치비용의 저감
- [0061] 본 방법은 파쇄기 등의 전처리 설비, 고가의 압출기, 고온용 교반기, 고온 펌프를 사용하지 않고, 범용의 기기로 구성할 수 있다. 따라서, 설비비용이 종래형에 비하여 크게 줄어들게 된다. 본 방법은 열분해조 안에 열분해

유를 직접 불어넣는 직접 가열방식이기 때문에, 스케일업(scale up)이 가능하다.

- [0062] 4. 열분해유의 주제품인 중질유(中質油)의 고품질화
- [0063] 용제추출법을 채용함으로써 석유제품과 같은 정도의 산화안정성을 얻을 수 있으며, 또한 유기염소화합물, 질소 화합물, 브롬화합물, 유황화합물을 줄일 수 있다.
- [0064] 5. 복합폐기물 혼합처리의 이점
- [0065] 페플라스틱, 페타이어 이외에 액체인 폐윤활유, 폐도료 찌꺼기, 왁스유와 동시에 처리함으로써, 열분해조(6) 안의 점성이 떨어지고 열전달이 양호해진다. 폐식용유는 에스테르화하여 점성을 떨어뜨리는 방법에서는 비용이 올라가는데, 본 방법에서는 간단히 점성과 유동성을 개선할 수 있다.
- [0066] [제2 실시예]
- [0067] 도 4는 제2 실시예를 나타내며, 도면에서 도 1 내지 도 3과 같은 부호는 동일 또는 상당 부분을 나타낸다. 본 실시예에서는 열분해조(6) 외에, 제2 열분해조(42)가 설치되어 있다. 열분해조(6)는, 열분해유 중 경질유를 저온에서 분류함으로써 코킹원인물질을 분리한 경질유를, 고온가스 발생기(23)에서 열풍노(24)로부터의 고온의 연소가스와 열교환하여 저온 예를 들어, 약 330~390℃로 하고, 이것을 열원으로 하여 가볍게 열분해 하도록 되어 있다.
- [0068] 제2 열분해조(42)는, 열풍노(41)를 구비하며, 열분해조(6)로부터의 미열분해유를 포함하는 찌꺼기를 로터리 밸브(40)를 통하여 접시(tray)(43)로 받고, 열풍노(24)의 고온 연소가스를 열원으로 하여 간접 가열하여, 고온 예를 들어, 약 420~460℃에서 강하게 열분해 하도록 되어 있다.
- [0069] 페플라스틱 등의 탄화수소의 열분해 속도를 높이는 경우, 열분해 온도를 높이는 것이 효과적인데, 열분해에 필요한 열을 고온가스 발생기(23)만으로 모두 부여하는 것은 어려운 경우도 있다.
- [0070] 그래서, 본 실시예에서는 2개의 열분해조(6, 42)를 설치하여, 최초의 열분해조(6)의 운전조건을 상압에서 예를 들어 약 380℃로 하고, 코킹원인물질을 제거한 고온가스 발생기(23)로부터의 경질유에 의해 열분해에 필요한 열량의 60~80%를 제공하여 가볍게 열분해시킨다.
- [0071] 특히 폴리에틸렌 수지는 분해하기 어렵다. 그래서, 후단의 제2 열분해조(42)에서 열분해에 필요한 열량의 20~40%를 열풍노(24)로부터의 고온 연소가스에 의해 제공하여, 제2 열분해조(42)를 약 420~460℃로 간접 가열하여 온도상승시킴으로써 단시간에 강하게 열분해시킨다.
- [0072] 제2 열분해조(42) 안에서 강하게 열분해시키기 때문에 코킹이 발생한다. 그에 대처하기 위하여, 열분해조(42) 안에 접시를 마련하거나, 소형 화로(kiln)를 설치하거나, 예비기를 설치한다. 제2 열분해조(42)의 용량은 열분해조(6)의 약 1/3이다.
- [0073] [제3 실시예]
- [0074] 도 5 및 도 6은 제3 실시예를 나타낸다. 도면부호 130은 냉각자켓(cooling jacket)(131)을 구비한 용융/감용기(減容機), 132는 자켓(133)을 구비한 가압 탈염화수소조, 134는 교반이송기(141)의 모터, 135는 조바닥 밸브, 136은 압력조정밸브, 137은 염화수소의 흡수탑, 138은 개폐밸브, 140은 경질유의 받침조이다.
- [0075] 페플라스틱이 염화비닐을 포함하는 경우, 혼입량은 비중분리에 의해 약 1wt%까지 떨어뜨릴 수 있는데, 이 1wt%의 염화비닐을 무제한 제로에 가까워지게 하기 위하여, 2대의 가압 탈염화수소조(132)를 평행하게 설치하고, 교체방식으로 운용한다.
- [0076] 자켓(131)이 장착된 용융/감용기(130)에는 열분해 경질유(용제)(0)가 대략 150℃로 가열되어 공급되고 있으며, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스틸렌의 필름 및 발포폼(P1)은 대략 150℃의 열분해 경질유(용제)(0)와 접촉하고 용해되어 슬러리 상태가 된다.
- [0077] 가압 탈염화수소조(132)는 자켓(133)을 구비한 구조를 이루고, 내부에는 교반이송기(141)가 설치되어 있다. 이 가압 탈염화수소조(132)에 열분해 경질유와 함께 보내져온 슬러리 상태의 플라스틱은 $29.4 \times 10^4 \text{Pa} \sim 49.0 \times 10^4 \text{Pa}$ ($3 \sim 5 \text{kgf/cm}^2$)의 압력범위로 가압되고, 온도가 대략 320° 까지 올라가 대략 1시간 체류되어 탈염화수소 처리가 이루어진다.
- [0078] 탈염화수소 반응이 종료되면, 압력조정밸브(136)에 의해 계안의 압력을 떨어뜨리고, 열분해 경질유(용제)(0)를

받침조(140)에서 회수한 후, 조바닥 밸브(135)를 개방하여 탈염화수소된 플라스틱을 제1 열분해조(도시하지 않음)로 투입한다. 탈염화수소 가스는 흡수탑(137)에서 염산화수되거나 또는 중화처리된다. 2대의 가압 탈염화수소조(132)는 번갈아 운전된다.

- [0079] 염분을 포함하는 오물이 부착한 혼합 폐플라스틱을 열분해함으로써 이루어지는 유화에 있어서, 대략 150℃로 가열한 열분해 경질유를 용제로 하여 폴리에틸렌, 폴리스틸렌, 폴리프로필렌을 용해하는 동시에 용량을 줄인 후, 열분해 경질유와 염화비닐을 포함하는 혼합 폐플라스틱을 혼합한 상태에서, 온도 약 300℃, 체류시간 약 1시간의 조건하, $29.4 \times 10^4 \text{Pa} \sim 49.0 \times 10^4 \text{Pa}$ (3~5kgf/cm²)의 압력범위에서 가압하여 탈염화수소 반응을 할 수 있다.
- [0080] 이 경우에도 혼합 폐플라스틱을 용해·감용기(130)로 용해·용량감소한 후, 평행하게 설치한 적어도 2대의 가압 탈염화수소조(132)에 번갈아 또는 차례로 도입하여 용제·가압하에서의 탈염화수소 반응을 하는 것이 좋다.
- [0081] 열분해 경질유(용제)는 대략 150℃의 온도로 가열하면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리스틸렌이 용해되기 때문에, 그 필름 또는 발포폼은 애벌 파쇄하면 된다. 슬러리 상태에서 탈염화수소조(132)로 공급하기 때문에 안전하다. 또한, 가압상태에서 탈염화수소하기 때문에 높은 효율을 얻을 수 있다.
- [0082] 열분해 경질유(용제)는 탈염화수소의 처리온도까지는 액체이기 때문에, 폐플라스틱 온도상승시의 열전달율이 높다. 또한, 열분해 경질유(용제)는 재활용할 수 있으며, 탈염화수소조(132)의 압력을 떨어뜨리면 탈염화수소시에 분해한 경질유가 확보되어, 스타트업만 준비하면 이후에는 소량만 보충하면 된다.
- [0083] 상기 탈염화수소 방법에서는 용해·탈염화수소·용량감소까지 처리할 수 있어, 유화 이외의 용도에도 적용할 수 있다. 탈염화수소조(132)는 적어도 2대 설치하기 때문에, 염소의 쇼트 패스(short pass)가 없고 안정된 운전이 가능하다.
- [0084] 탈염화수소시에는 탈염화수소조(132)의 액면에서 많은 거품이 발생하여 액면관리가 어려워지는데, 가압상태에서 탈염화수소함으로써 거품의 발생이 억제되어, 안정적인 운전이 가능해진다. 또한, 압력조절밸브(136) 및 조바닥 밸브(135)의 차압을 늘림으로써 배출이 용이해진다.
- [0085] 염화비닐의 용제 안에서의 분해반응에는, 용제로서 니트로벤젠, 인산트리크레실, 프탈산디옥틸 등을 사용하고 있다. 각각 염화수소 발생량의 생성비율이 측정되며, 염화수소는 자기촉매적인 작용을 하여 탈염화수소 반응을 촉진시키는 것이 분명해지고 있다. 또한, 열분해 경질유(주로 폴리스틸렌 열분해 경질유)는 대략 130℃로 가열함으로써 폴리올레핀계 수지와 쉽게 용해된다. 특히, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 PVC 수지는 폴리스틸렌이 혼합됨으로써 분해개시온도가 떨어진다. 열분해 경질유(주로 폴리스틸렌 열분해 경질유)에 더하여 염화비닐(PVC 수지)에 포함되는 프탈산디옥틸도 용제로 하고, 또한 $29.4 \times 10^4 \text{Pa} \sim 49.0 \times 10^4 \text{Pa}$ (3~5kgf/cm²)로 가압함으로써 염화수소 농도를 높여, 탈염화수소 반응을 촉진시킬 수 있다.
- [0086] 또한, 열분해 경질유는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스틸렌을 용해하여 슬러리화하기 때문에, 탈염화수소조(132)로의 도입을 부드럽게 할 수 있고, 또한 탈염화수소조(132)에서 가압하, 비교적 낮은 점성액 상태로 가열하기 때문에, 열전달도 수지 100%와 비교하여 대폭 개선된다.
- [0087] 염화비닐을 포함하는 혼합 폐플라스틱은 상압에서 탈염화수소(약 300℃)하는 경우, 폴리스틸렌 수지가 일부 분해되고 염화수소와 함께 증류하여 후처리가 어렵다. 탈염화수소조(132)를 가압하고, 분해한 폴리스틸렌 수지 등의 경질유를 액화한 상태에서 탈염화수소 반응을 하며, 염화수소가 탈염화수소조(132)로부터 배출된 후에 차례로 조 내의 압력을 떨어뜨리면서, 분해한 경질유를 응축기(139) 및 경질유 받침조(140)로 보내는 것이 좋다. 탈염화수소된 용융수지는 열분해조로 도입한다.
- [0088] 가압식 탈염화수소 처리에 대하여
- [0089] 1. 가압처리로 탈염화수소 효율을 개선할 수 있다.
- [0090] 2. 탈염화수소시에 폴리스틸렌 수지는 일부 열분해되어 버리는데, 가압함으로써 경질유의 회수가 가능해져 유화율을 향상시킬 수 있다.
- [0091] 3. 염화수소 흡수탑의 용량이 작아져 운전도 안정화된다.
- [0092] 4. 가압시 탈염화수소조(132)를 적어도 2대 설치하여 번갈아 또는 차례로 처리하도록 하였기 때문에, 염소의 쇼트 패스를 방지할 수 있어 탈염화수소율이 안정된다.

- [0093] 5. 전처리 공장을 각지에 분산할 수 있어, 수집·운반비용의 저감을 도모할 수 있다.
- [0094] 6. 폐기물에 관하여 지역마다 책임을 지을 수 있어, 비용 의식이 높아져 감량화로 이어진다.
- [0095] 7. 전처리 설비는 파쇄, 비중분리 및 탈염화수소 공정으로, 고도의 기술이 필요하지 않아 안심하고 처리할 수 있다.
- [0096] 8. 열분해·증류 조작에 대해서는 고도의 기술을 필요로 하기 때문에, 숙련된 작업자에 의해 대규모 처리를 함으로써 안정성, 품질, 경제성을 대폭 개선할 수 있다.
- [0097] 9. 폐윤활유와 폐플라스틱을 혼합처리할 수 있어, 재생품의 성상에 있어서 파라핀이 풍부해져 연소성이 개선된다.
- [0098] [제4 실시예]
- [0099] 도 7은 제4 실시예를 나타낸다. 도면에서, 201은 용융 탈염화수소조, 202는 교반기, 203은 고온가스 발생기, 204는 순환경질유 가스의 흡입배관, 205는 분리기, 206은 냉각기, 207은 염화수소처리 시스템, 208은 열분해조, 209는 열분해유 분류 시스템이다.
- [0100] 용융 탈염화수소조(201)에는 염화비닐 포함 혼합 폐플라스틱이 투입되는 한편, 열분해유 중 경질유를 고온가스 발생기(203)에서 약 380℃로 재가열하여 고온가스화하고, 이것을 용융 탈염화수소조(201)에 직접 붙여넣는다. 용융 탈염화수소조(201) 안은 탈염화수소 반응이 일어나는 300~350℃로 가열되는 동시에, 교반기(202)에 의해 교반되고 있어, 탈염화수소가 고효율로 이루어진다. 경질유는 순환사용되며, 이 순환경질유는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET 수지)를 용해하는 성분 예를 들어, 톨루엔이나 크실렌 등을 많이 포함하는 경우에 효과가 크다.
- [0101] 염화비닐을 포함하는 혼합 폐플라스틱을 용융 탈염화수소조(201)에 투입한다. 용융 탈염화수소조(201)에서는 상압, 약 320℃, 체류시간 약 0.5시간 이상의 조건으로 용융 탈염화수소화가 이루어진다. 용융 탈염화수소조의 용량이 커지는 경우에는 교반기(202)를 설치한다. 용융 탈염화수소에 필요한 열은, 열분해 경질유를 일정량 순환시켜 고온가스 발생기(203)에서 약 380℃의 가스로 재가열하고, 용융 탈염화수소조(201)로 직접 붙여넣는다.
- [0102] 순환경질유는 염화비닐에 대하여 용해도가 높은 저비점인 것 예를 들면, 에틸렌이나 크실렌 등이 바람직하다. 순환경질유, 염화수소, 분해가스, 오일 및 수분을 포함하는 기체는 분리탑(205)으로 들어가고 순환경질유가 회수된다. 회수된 순환경질유는 고온가스 발생기(203), 순환경질유가스 취입배관(204), 용융 탈염화수소조(201) 및 분리탑(205)의 경로로 항상 순환되며, 경질유 부족분은 열분해유 분류분 시스템(209)으로부터 보충된다.
- [0103] 순환경질유 이외의 염화수소/분리가스·오일/수분을 포함하는 기체는, 가성소다 스크라이버로 염화수소 등의 산화물질을 흡수하거나 또는 연소후에 산화물질을 흡수한다. 탈염화수소된 용액은 열분해조(208)로 보내져 용융분해된다.
- [0104] 본 실시예의 유화방법에서는 다음과 같은 효과를 얻을 수 있다.
- [0105] 1. 탈염화수소 효율을 95wt% 이상 기대할 수 있다.
- [0106] 2. 탈염화수소된 용액을 용융 탈염화수소조(201)의 바닥부로부터 꺼내어 열분해조(208)로 붙여넣기 때문에, 탈염소의 쇼트패스가 적다.
- [0107] 3. 순환경질유는 염화비닐의 용해성이 높은 액체가 바람직하며, 페톨루엔 등을 보충함으로써 더욱 탈염화수소 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0108] 4. 순환경질유를 열공여하는 것은 유화장치의 스케일업에 기여한다.
- [0109] 5. 열분해조(208)를 2대 구비하는 것은 안전운전으로 이어진다.
- [0110] 6. 고온가스 발생기(203)의 출구 온도를 약 380℃ 이하로 함으로써, 관내에서의 코킹 발생을 줄일 수 있다.
- [0111] 그런데, 열분해조(208) 안에서 유기물을 열분해하는 경우, 코크의 전구체가 열분해조(208)의 내면에 부착하여, 온도와 시간의 관계에서 증축합 반응하여 코크층(coke layer)이 성장부착한다. 그 결과, 열분해조(208)의 운전이 저해되어, 장기간 연속운전이 불가능해진다. 그래서, 도 8의 (a), (b)에 나타내는 바와 같이, 열분해조(208)에 교반기(220)를 설치하고, 교반기(220)에는 열분해조(208)의 내면에 따른 형상의 복수개의 교반날개(220A)를 설치하며, 1개의 교반날개(220A)에는 증기의 분출노즐을 설치하고, 분출노즐로부터 열분해조(208)의 내면을 향하여 열분해조(208)내 온도 이상의 고온증기(220C)를 유기물 투입량의 약 20wt% 이하의 양만큼 분출시켜, 코

크의 성장을 대폭 억제하는 것이 바람직하다. 한편, 도면에서 220B는 교반기(220)의 구동모터이고, 208A는 가열기이다.

- [0112] 상술한 바와 같이, 고온증기를 열분해조(208) 내면에 분사시키도록 하면, 다음과 같은 효과를 얻을 수 있다.
- [0113] 1. 코킹을 대폭 억제할 수 있어, 장기간에 걸친 연속운전이 가능해진다.
- [0114] 2. 열효율의 저하가 작기 때문에, 에너지 절약에 공헌할 수 있다.
- [0115] 3. 보수비용을 절약할 수 있다.
- [0116] 4. 강한 열분해가 가능하다.
- [0117] [제5 실시예]
- [0118] 도 9는 제5 실시예를 나타낸다. 도면에서 211은 파쇄기, 212는 에틸렌글리콜을 사용한 비중분리조, 213은 수분응축조, 214는 건조기, 215는 가열장치, 216은 해중합(depolymerization)·탈염화조, 217은 열분해조를 포함하는 유화장치이다.
- [0119] 폐기물 안에 폴리에틸렌테레프탈레이트나 염화비닐이 대량 포함되는 경우, 유화원료로서 부적합하다. 특히, 폴리에틸렌테레프탈레이트 복합재료를 많이 포함하는 경우에는, 테레프탈산 결정물이 배관 등을 폐색하며, 열분해유의 품질을 대폭 떨어뜨린다. 이에 대처하기 위해서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트·알칼리 해중합법을 응용함으로써, 폴리에틸렌테레프탈레이트의 처리와 염화비닐의 탈염화수소를 동시에 할 수 있다. 본 처리공정을 유화장치의 전처리로서 마련한다.
- [0120] 염화비닐이나 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 혼합 폐플라스틱은, 파쇄기(211)로 파쇄한 후, 약 110℃로 가열된 에틸렌글리콜 비중분리조(212)에 채워, 발포 폴리스틸렌은 탈포 감용되고, 수분은 증발한다. 비중차에 의해 유화에 적합한 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스틸렌은 떠오르고, 유화에 부적합한 염화비닐, 염화비닐리덴, 폴리에틸렌테레프탈레이트는 가라앉는다.
- [0121] 떠오른 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스틸렌은 부착한 에틸렌글리콜을 분리한 후, 유화장치(217)로 보내 유화의 원료로 사용한다. 가라앉은 염화비닐, 염화비닐리덴 및 폴리에틸렌테레프탈레이트는 폴리에틸렌테레프탈레이트의 복합재료와 함께 해중합·탈염화수소조(216)에 채우고, 비점 근방의 온도 예를 들어, 약 180℃로 가열한 에틸렌글리콜(또는 비점 근방의 온도 예를 들어, 약 280℃로 가열한 트리에틸렌글리콜, TriEG)에 알칼리를 첨가하여, 가열하에서 폴리에틸렌테레프탈레이트의 해중합과 염화비닐의 탈염화수소를 한다.
- [0122] 폴리에틸렌테레프탈레이트는 테레프탈산염(TPA-Na₂)에, 염화비닐, 염화비닐리덴은 약 90% 이상 탈염소된다.
- [0123] 1. 폴리에틸렌테레프탈레이트, 염화비닐, 염화비닐리덴의 비율이 높은 경우에 본 실시예의 방법이 매우 유효하다.
- [0124] 2. 폴리에틸렌테레프탈레이트 복합재 예를 들어, 카펫, X선필름, 제판필름, 알루미늄/폴리에틸렌테레프탈레이트 시트 등에 대하여 대응할 수 있다.
- [0125] 3. 간장, 소스, 마요네즈 등이 폐플라스틱에 부착하여 있어도, 에틸렌글리콜액이 균일하게 용해하여, 비중분리의 정밀도에 영향을 주지 않는다.
- [0126] 4. 혼합 폐플라스틱에 수분이 부착하여 있어도, 비중분리액이 약 110℃로 가열되고 있기 때문에, 별도로 건조장치가 필요하지 않아, 전처리 설비가 매우 저가이다.
- [0127] 5. 110℃의 에틸렌글리콜액은 발포 폴리스틸렌을 탈포, 용량감소하고 염화비닐리덴 필름을 수축시켜, 비중분리 효율을 개선한다.
- [0128] 6. 해중합으로 얻어진 TPA-Na₂는 황산나트륨과 폴리에틸렌테레프탈레이트의 수지원료인 TPA가 얻어진다. 비중분리조에서 사용하는 에틸렌글리콜은 폴리에틸렌테레프탈레이트의 해중합반응에서 부생한 에틸렌글리콜을 사용할 수 있다.
- [0129] 7. 본 실시예의 해중합에서는 알칼리를 사용하기 때문에, 폴리에틸렌테레프탈레이트의 해중합과 동시에, 염화비닐 및 염화비닐리덴의 탈염화수소도 할 수 있다.
- [0130] 그런데, 유기물의 열분해에서 얻어진 제품은 올레핀이 많고 산화안정성이 나빠, 공기와 접촉하면 시간의 경과와 함께 검(gum) 물질 및 타르(tar)가 생성되고, 악취도 심해진다. 또한, 폐플라스틱이나 폐윤활유 안에는 많은 첨

가제가 포함되어 있어, 열분해하면 염소, 질소, 유황화합물이 제품 안에 포함되어 바람직하지 못하다.

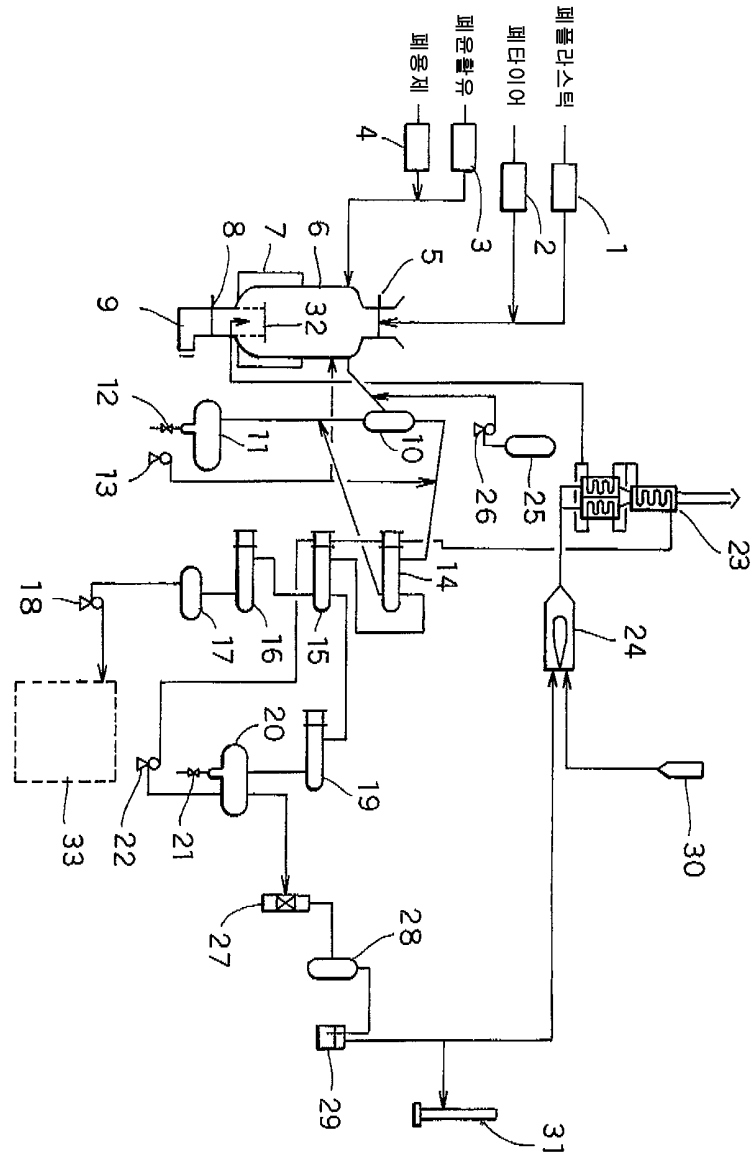
- [0131] 그래서, 페플라스틱 또는 페플라스틱 및 폐윤활유의 열분해에 의해 얻어진 열분해 생성유 중, 증류온도 약 170℃ 이상인 분류분에 대해서는, 상온에서 메탄올 용매와 접촉시켜 상기 분류분에 포함되는 불순물을 메탄올 용매로 이행시켜 분리하도록 하면, 2개월이 경과하여도 침전물(검 물질, 타르) 및 악취가 거의 발생하지 않고, 또한 염소, 질소, 유황화합물 등의 불순물을 대폭 줄일 수 있는 것이 확인되었다. 이 고품질화 처리는 폐윤활유의 재생에 관한 미국특허 제5855768호(스탠슬레스큐 외.)의 기술을 채용할 수 있다.
- [0132] 깨끗한 광물오일은 극성이 거의 없는데, 불순물(염소, 질소, 유황, 검 생성물질 등)의 극성은 높다. 이러한 극성의 차이를 이용하여 메탄올 용매로 이 불순물들을 추출할 수 있다. 이 불순물들을 분리하는 경우, 열분해 및 증류와 함께 조합하여 하는 것이 좋다. 특히, 질소의 극성이 높기 때문에, 질소화합물의 제거율은 85wt% 이상을 나타낸다. 처리조건은 상온상압에서 연속·다단 추출법으로 하는 것이 좋고, 메탄올 용매는 회수하여 재이용할 수 있다. 회수율은 98% 이상이다. 추출잔액은 아스팔트에 혼합하여 재이용할 수 있다.
- [0133] 열분해 생성유의 고품질화에 대하여
- [0134] 열분해유 중, 주요 제품인 등유 및 경유 분류분의 품질을 대폭 개선할 수 있게 된다. 즉,
- [0135] 가) 산화안정성은 석유품질과 같은 정도가 된다.
- [0136] 나) 불순물인 유기염소화합물, 질소화합물, 유황화합물, 브롬화합물이 줄어들고, 특히 질소화합물은 80wt% 이상 줄어든다.
- [0137] 다) 장기보존이 가능해지고, 보일러 연료는 물론, 자가발전 연료로서 안심하고 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

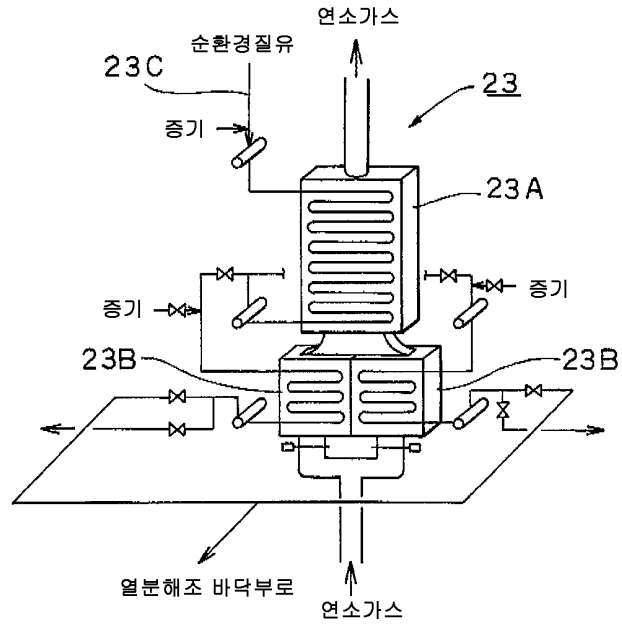
- [0138] 도 1은 본 발명에 따른 복합폐기물 유화방법의 바람직한 실시예를 모식적으로 나타내는 공정도이다.
- [0139] 도 2는 상기 실시예에서의 고온가스 발생기의 구조예를 나타내는 도면이다.
- [0140] 도 3은 상기 실시예에서의 중질유(中質油) 고품질화 시스템의 예를 나타내는 도면이다.
- [0141] 도 4는 제2 실시예를 모식적으로 나타내는 공정도이다.
- [0142] 도 5는 제3 실시예에서의 탈염화수소 처리에 사용하는 시스템의 예를 나타내는 측면도이다.
- [0143] 도 6은 상기 탈염화수소 처리 시스템의 예를 나타내는 평면도이다.
- [0144] 도 7은 제4 실시예에서의 탈염화수소 시스템의 예를 나타내는 도면이다.
- [0145] 도 8은 상기 실시예에서 코킹을 억제할 수 있는 열분해조의 다른 구조예를 나타내는 도면이다.
- [0146] 도 9는 제5 실시예에서의 에틸렌테레프탈레이트의 해중합 및 염화비닐의 탈염화수소의 시스템의 예를 나타내는 도면이다.

도면

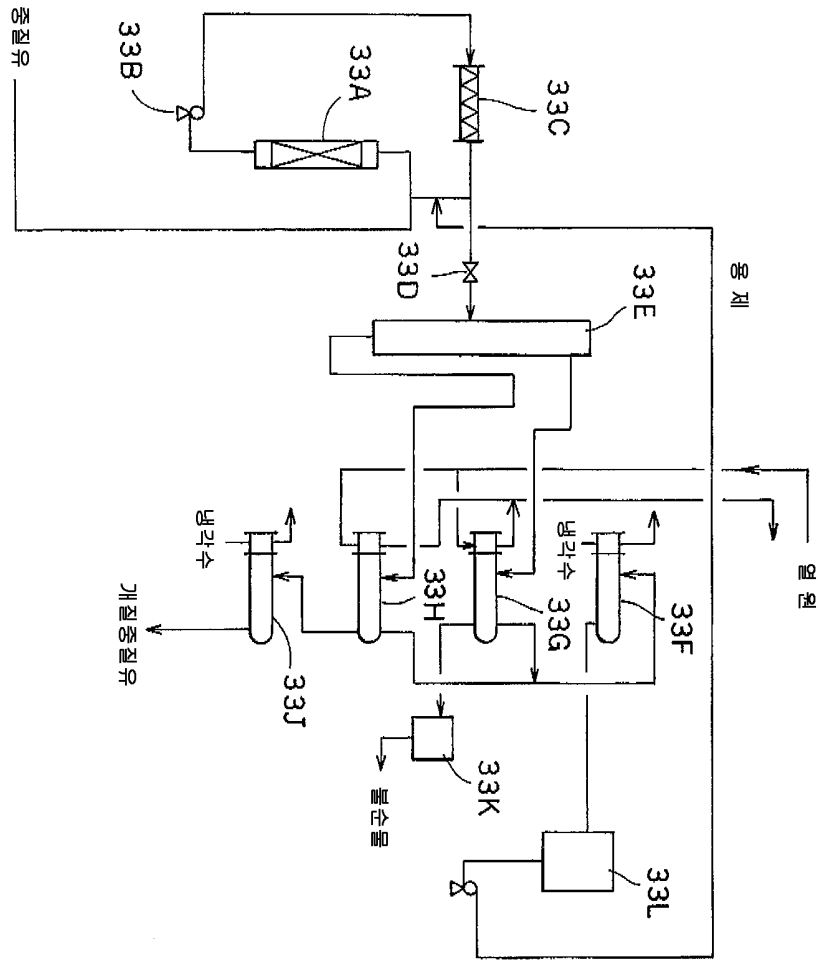
도면1



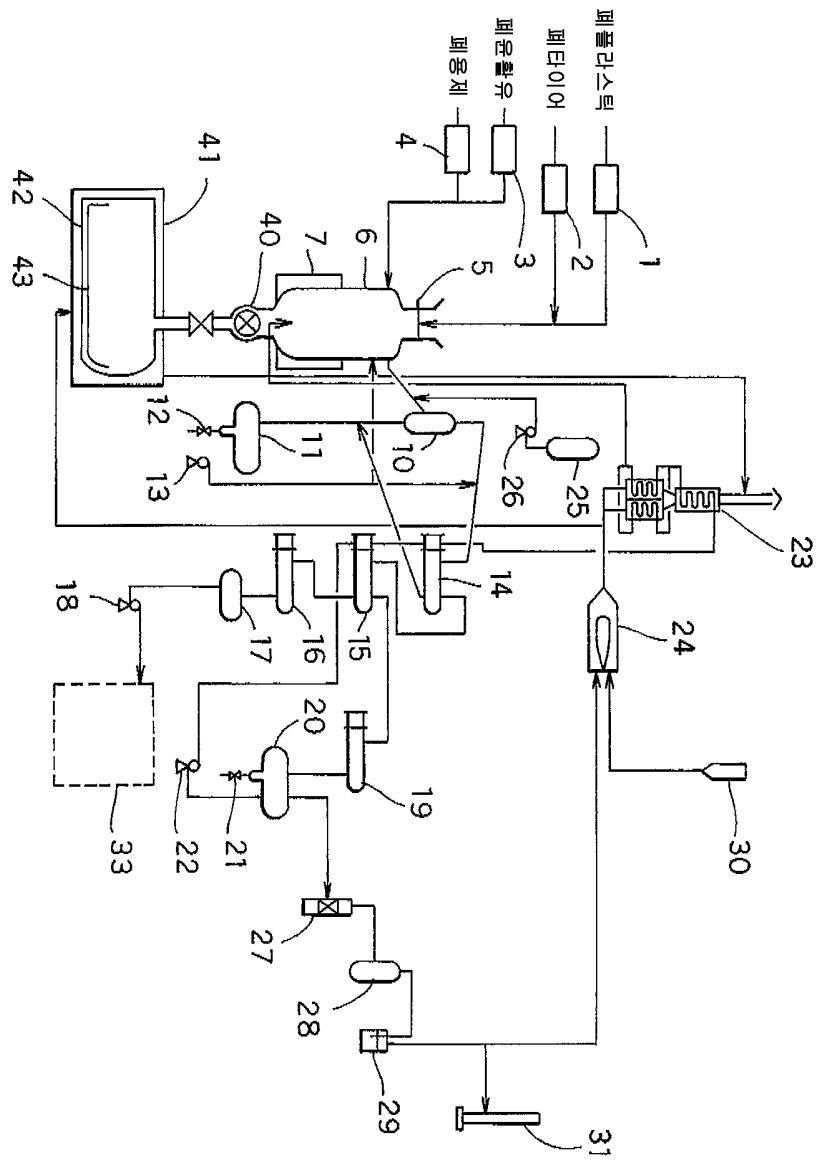
도면2



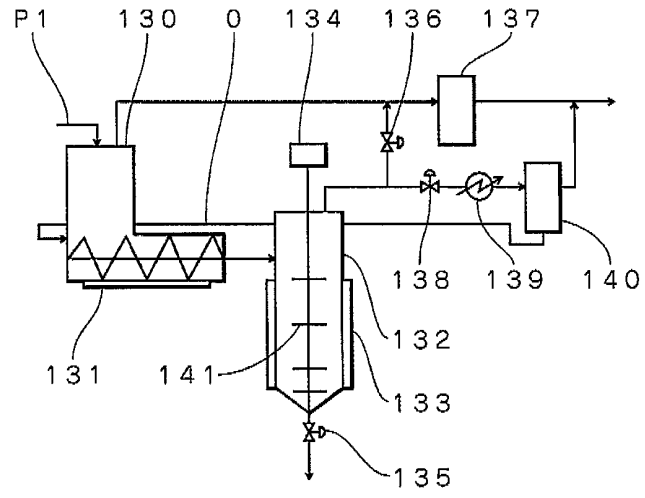
도면3



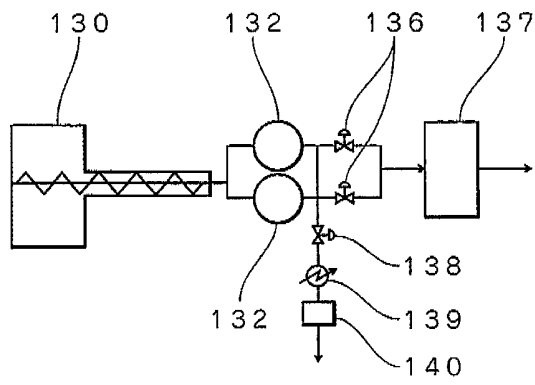
도면4



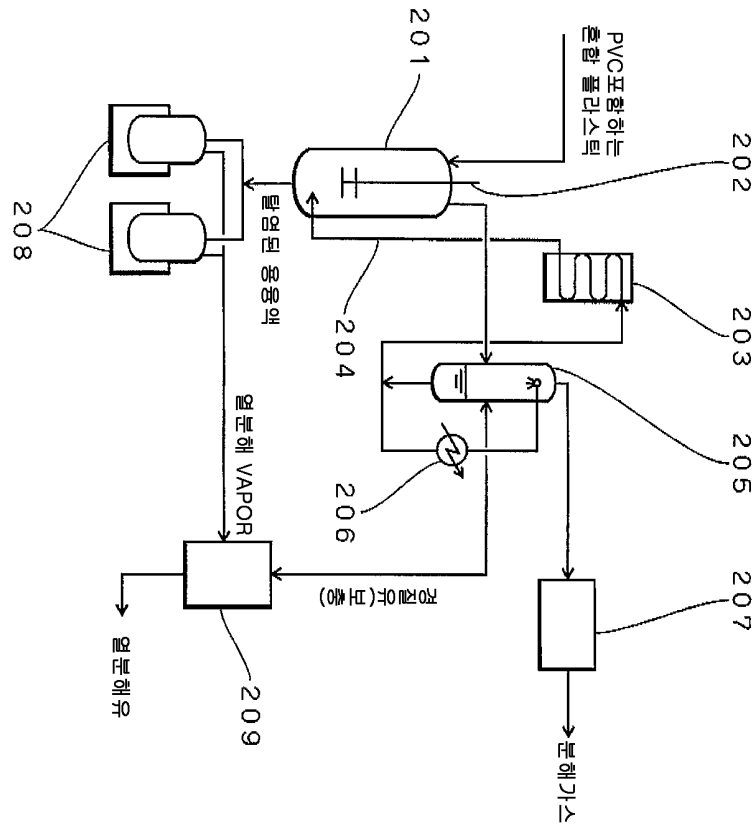
도면5



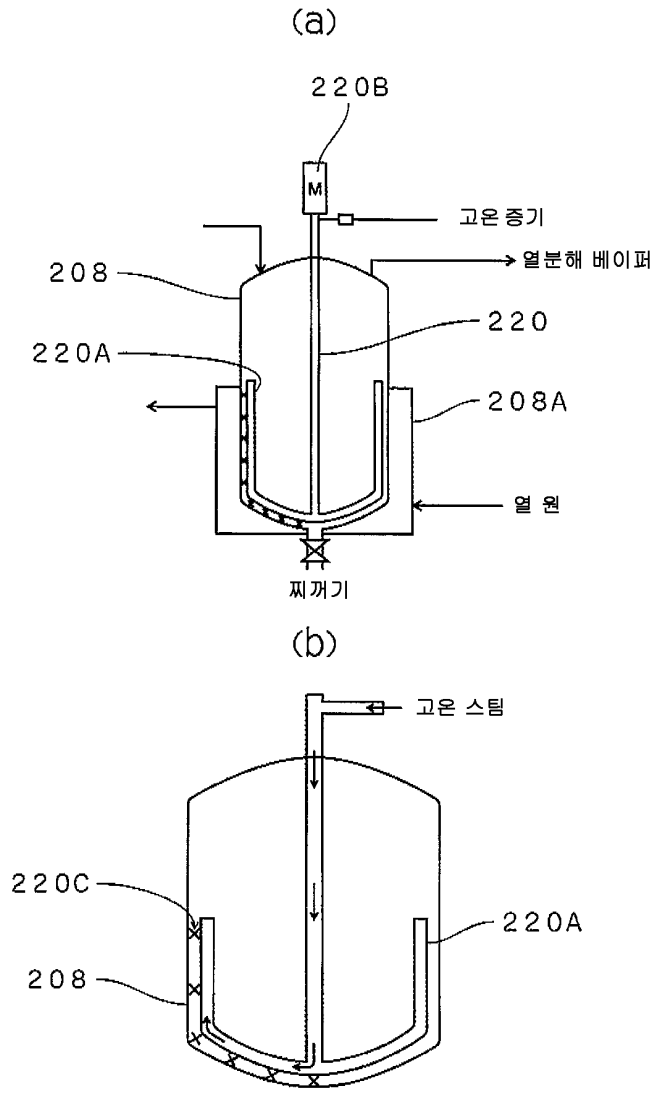
도면6



도면7



도면8



도면9

