

플라스틱 폐기물의 건류 및 열분해

김 영 성

한국에너지기술연구소 에너지환경연구부
(1992년 6월 5일 접수)

Gasification and Pyrolysis Technology for the Treatment of Plastics Waste

Young Sung Ghim

Energy and Environmental Research Division, Korea Institute of Energy Research,
71-2 Jangdong, Yusongku, Taejon 305-343, Korea
(Received June 5, 1992)

Abstract: Annual amount of plastics waste including rubber and leather waste, generated in 1990 was about 2,600,000 tons. Amount of generation of plastics waste has rapidly increased, but fractions of recycling and incineration have gradually decreased. Recently, two-stage incinerator, consisting of gasifier and gas combustor, draws much attention in Korea. Plastics are gasified in the starved air condition in the gasifier and produced gas is fired in the combustor. Combustion of produced gas is much easier than that of solid plastics, and produces a little pollutants. Standardization of technology and process automation are still needed, but this incineration technology is in the commercial stage. Next topic concerned with this two-stage incineration will be how to treat complex plastics waste including toxic substances generated from automobiles and household appliances. Pyrolysis, realized by indirect heating in inert atmosphere, can provide high-quality products with minimum emissions. Many plastics are easily decomposed into oil in pyrolysis conditions, which can be utilized as chemical feedstocks, or gasoline or kerosene depending on feed materials and operating conditions. This has been demonstrated in several pilot-scale tests performed in Japan, Germany, etc. Easy removal of HCl from PVC is one of the most decisive merits of pyrolysis process. But in general, further efforts should be made for the process to obtain marketability. The future of pyrolysis process depends on public concern about environmental problems and oil prices.

1. 플라스틱 폐기물의 특성

어느 나라를 막론하고 오늘날 폐기물 처리의 주종은 매립과 소각이다. 플라스틱 폐기물의 문제는 이같이 보편적인 매립과 소각이 어렵다는 점에서부터 시작된다. 자연상태에서 햇빛이나 미생물에 의하여 쉽게 분해되지 않도록 인위적으로 만들어진 고분자물질인 플라스틱은 유용성이

다하여 폐기된 후에도 역시 쉽사리 분해되지 않는다. 플라스틱의 가장 큰 장점은 기계적 강도에 비하여 가볍다는 점이나, 매립지에서의 플라스틱 폐기물은 무게에 비하여 부피가 너무 커 취급이 불편하고 매립층의 안정화를 방해한다.

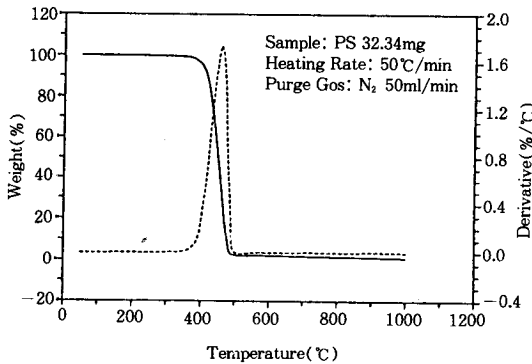
그러나 플라스틱 폐기물의 무엇보다도 중요한 특징은 발생의 증가율에 있다. <표 1>은 1990년까지 최근 4년간의 산업폐기물 발생을

종류별로 살펴본 것인데 특정산업폐기물 중 폐수지의 연평균 증가율이 30%를 넘고 있다. 일반폐기물 중의 플라스틱류는 그동안 별도로 구별되지 않아 정확히 파악되지 못하였으나 1990년 처음으로 고무·피혁류를 포함하여 연간 2,332천톤, 일반폐기물 중 7.6%를 차지하고 있는 것으로 집계되었다[1]. 그러나 연탄재를 제외할 경우 고무·피혁류를 포함한 플라스틱류의 비율은 훨씬 높아져 11.4%에 이르게 된다.

〈표 1〉 국내 산업폐기물 발생현황 [1]

(단위 : 천톤/년)

구 분	1987	1988	1989	1990	증가율	
총 계	14,712	18,699	21,040	22,415	15.4%	
특정산업	특정유해	38	46	59	82	29.9
	산·염기	258	331	376	394	15.6
	폐 유	117	159	159	190	18.4
	폐 수 지	136	199	249	302	31.0
	소 계	549	735	843	968	21.2
일반산업	유 기 물	2,846	5,537	5,823	6,324	36.1
	무 기 물	11,317	12,427	14,374	15,123	10.0
	소 계	14,163	17,964	20,197	21,447	15.2



[그림 1] 질소분위기에서 PS의 열분해 모습 [3]

보편적으로 일반도시폐기물 중 플라스틱의 함량이 6% 내외일 때까지는 무리없이 함께 연소가 가능한 것으로 알려져 있다[2]. 플라스틱 연소의 문제점은 크게 두가지로 요약할 수 있는데, 빈번한 불완전 연소와 유독물질의 발생이 그들이다. 플라스틱들은 자연조건에서는 난분해성이나 PE, PS 등은 일정온도 이상 가열하면 아주 쉽게 급격하게 분해된다. [그림 1]은

TGA로 분석한 PS의 분해모습을 보여주고 있는데 400°C를 넘어서며 일시에 거의 모두가 분해되고 있다. 플라스틱들이 분해되며 분출된 휘발분들이 산소와 균일하게 혼합되어야만 연소가 원활하게 진행될 수 있으나 통상의 연소로에서 쉬운 일이 아니다. 일반폐기물에 비하여 3-10배의 과잉공기가 필요한 것으로 알려져 있으나 불완전연소의 가능성은 여전하며 국부적으로 고온이 발생하여 연소로가 손상될 수도 있다[2].

탄소와 수소만으로 이루어진 PE, PS 등의 발열량은 10,000kcal/kg을 넘나드나 할로젠이나 질소 등의 물질이 포함되면 플라스틱의 발열량은 4,000-5,000kcal/kg 수준으로 떨어진다. Phenolic이나 urea 등 열경화성수지들은 가열되면 조직이 굳어져 산소의 침투가 어려워짐에 따라 연소반응은 표면에 국한된다. PVC에서는 무게비 1/4-1/2에 달하는 HCl의 발생이, urethane들에서는 HCN 발생이 문제가 되며, PVC에서 HCl이 대부분 초기에 발생하는 반면 urethane에서 HCN은 점화 후 고온에서 많이 발생하는 특징이 있다[4].

2. 건류 및 열분해

연소가 충분한 산소를 바탕으로 이루어지는데 비하여 건류나 열분해는 완전연소에 필요한 이론적 양보다 작은 양의 산소를 공급하거나 산소를 차단한 가운데 원료물질을 분해하여 에너지 potential을 지닌 생성물을 얻는 것이다. 이때 생성물의 형태는 반응조건이나 원료물질에 따라 기체, 액체, 고체 등이 가능하다.

연소는 스스로가 발열반응이므로 연소에 필요한 원료물질의 분해는 연소열로써 자연스럽게 충당될 수 있다. 그러나 건류나 열분해에서는 연소반응을 유예시킨 채 원료물질을 분해시키고자 하므로 이에 필요한 열이 공급되어야만 한다. 열공급 방식은 크게 직접가열과 간접가열로 구분할 수 있는데, 직접가열은 소량의 산소를 연료에 공급하여 연소반응을 일으켜 나머지 원료의 분해에 필요한 최소의 열량을 공급하는 방식이며, 간접가열은 별도로 분리된 열원으로 부터 열을 공급하는 방식이다.

직접가열 방식은 원료가 부분적으로 산화된

다는 의미에서 부분산화법이라고도 한다. 원활한 열공급이 장점이며 연료가 수반되는 까닭에 연료가스 회수가 목적인 경우가 많다. 투입된 원료의 연소를 통하여 열을 공급받게 되므로 생성물의 열량은 원료의 열량보다 떨어지는 것이 보통이며, 특히 공기를 산소원으로 사용할 때는 연소부산물인 이산화탄소, 수분과 함께 질소에 의한 생성가스의 회석도 문제이다. 반면, 간접가열은 외부에서 별도의 열량이 원소에 공급되므로 이론적으로 생성물의 열량은 원료의 열량보다 높을 수 있다. 생성물의 질이 우수하고 산소를 차단한 가운데 밀폐된 공간에서 분해가 진행되기 때문에 이차오염을 극소화할 수 있다. 그러나 열공급의 효율성이 큰 문제이다.

사전적 의미로만 본다면 건류와 열분해는 동의어이다. 그러나 1980년 후반 플라스틱 폐기물이나 페타이어 등을 대상으로 한 2단계 소각 기술이 건류소각이란 이름으로 국내에 도입되고, 1988년 동력자원부 대체에너지 기술개발사업이 시작되며 편익상 부분산화에 의한 연료가스 회수가 목적일 때를 건류로, 기타의 경우를 열분해로 분류하게 되었다[5]. 문헌상에서 열분해 즉, pyrolysis의 의미는 두가지 혼용되고 있는데, 산소가 부족한 상태에서 가열에 의하여 분해가 일어나는 현상만을 일컫는 경우들이다[6]. 건류는 gasification으로 번역할 때 좁은 의미의 열분해는 건류와 동등한 개념이나 넓은 의미의 열분해는 건류를 포함한다. 이후 본 원고에서는 열분해라는 용어를 좁은 의미로 사용하여 건류와 구분하고자 한다.

3. 플라스틱 폐기물의 건류 및 열분해

건류의 목적이 연료가스인 반면 열분해의 목적은 경우에 따라 기체, 액체, 고체 어느 것이나 가능하다. 그러나 건류에서 생성된 연료가스는 보편적으로 현장에서 직접 사용된다는 점에 대하여 열분해는 저장 가능한 연료(storable fuel)를 목적으로 하는 경우가 많다.

3.1. 건류소각

최근 들어 페타이어·폐플라스틱 등 고분자 폐기물을 대상으로 국내에서 연구가 활발한 건

류소각이란 원료를 건류한 후 회수된 연료가스를 연소시키는 2단계 공정을 함께 지칭하는 말이다. 플라스틱 폐기물을 대상으로 할 때 건류소각이 직접소각보다 유리한 이유는 본 원고의 서두에서 언급한 바와 같이 플라스틱 연소의 문제점이 주로 산소와의 접촉이 원활하지 못함에서 발생되기 때문이다. PE, PS 등 열가소성 수지의 분해반응이 급속하여 많은 양의 휘발분이 일시에 분출될 때, 기체와의 혼합이 본질적으로 불완전한 고체 원료들 사이에서 연소에 필요한 산소를 효율적으로 공급하기 어려운 것은 당연하다.

지금까지 알려진 플라스틱 전용 연소로들도 모두 이같은 플라스틱의 연소특성 때문에 소요 공기량을 다단으로 나누어 공급하는 방식을 택하고 있다[2]. 그러나 건류소각은 건류부와 연소부를 완전히 분리하였다는 점에서 이들과 구별된다. 건류부에서는 고체연소에 따른 분진발생 등을 최소화한 채 소량의 산소만을 공급하며 저온에서 원료를 건류시킨 후, 생성된 휘발분을 연소부에서 가스버너를 이용하여 연소시킨다. 원리상으로는 매우 간편하나 건류부의 건류가 안정적으로 지속될 수 있는 조건 유지와, 가스이송 중 응축된 휘발분이나 탄소잔류물에 의한 관의 막힘 방지 등이 유의하여야 할 점들이다.

건류소각은 건류가 손쉬운 열가소성 수지나 이에 상응하는 물질일 때 유용할 수 있다[7]. 또한 생성가스의 열량이 충분하도록 원료 폐기물의 열량이 높은 것이 유리함은 물론이다. 그러나 원료물질이 순수한 열가소성 수지일 경우 건류부에서 녹아 엉켜붙어 건류가 지연되고 탄화가 촉진될 수도 있으므로 조심하여야 한다. 직접 연소에 비하여 건류부를 통하는 처리부를 배치하여 원료 폐기물의 범위를 확대하는 방안도 고려할 수 있으나, 유사한 아이디어를 바탕으로 도시폐기물을 대상으로 시작하였던 미국의 대규모 Landgard공정이 실패하였다는 점에서 신중할 필요가 있다[3].

3.2. 열분해

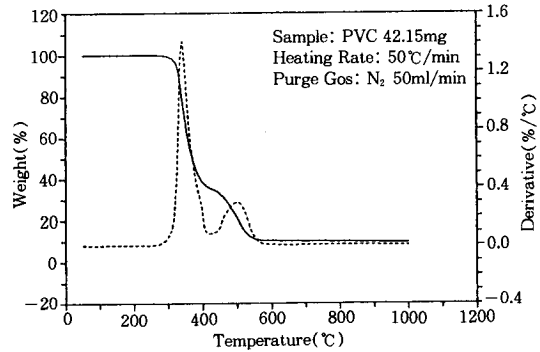
무산소 조건에서 간접가열에 의한 열분해는 양질의 생성물 회수가 목적일 때나 유독가스 발생 등 이차오염이 문제될 때 시도될 수 있다.

플라스틱의 열분해 양상은 원료 물질별로 독특한 차이를 보이며 생성물도 원료 플라스틱의 화학적 특성에 따라 변한다. 예를 들어 PS의 열분해는 styrene monomer가 다량 생성되고 가스의 발생이 적은 반면, HDPE의 열분해는 중간단계에서는 wax 형태의 오일이 생성되나 온도가 올라가마에 따라 가스발생이 급격히 증가한다[8]. 플라스틱의 열분해 공정은 따라서 원료물질별로 목표 생성물이 달라진다.

간접가열 열분해는 부분산화에 의한 직접가열보다 열공급의 효율성이 떨어지므로 공정의 비용이 상승하게 된다. 생성물 처리도 건류소각이 연료가스 회수와 이의 연소로 단순한데 비하여 다양하고 복잡한 것이 보통이다. 따라서 양질의 생성물 회수를 위하여 시도된 공정이기는 하나 공정에 걸맞는 경제성 있는 생성물의 회수가 무엇보다 중요하다. Styrene 등 부가가치가 높은 화학공업의 원료를 회수할 수 있으면 최선이며 적어도 벵커 C유 이상의 연료유는 회수할 수 있어야 한다.

많은 어려움에도 불구하고 플라스틱을 대상으로 열분해 공정개발이 진행되는 이유는 첫째, 대부분의 플라스틱이 무산소 조건에서 쉽게 오일로 분해될 뿐 아니라, 둘째, 오일의 유용성이 가스보다 비교할 수 없을 만큼 크기 때문이다. 또한 연소를 전혀 수반하지 않고 대부분의 공정이 밀폐된 가운데 이루어지기 때문에 환경측면에서 가장 안전한 공정 중의 하나이다.

플라스틱의 열분해는 플라스틱 처리에서 언제나 문제가 되는 PVC 계통의 화합물로부터 HCl을 거의 완전하게 분리낼 수 있다는 점에서 주목받고 있다. PVC의 열분해는 [그림 2]와 같이 먼저 HCl이 휘발하고 후에 polymeric backbone이 분해되는 2단계 분해양상을 보이는데, HCl 휘발과 backbone 분해 사이에는 온도 차이가 커서 HCl 휘발을 위한 등온조건을 적절히 선택할 경우 HCl을 효과적으로 분리해낼 수 있다[8]. HCl을 분리한 나머지 PVC는 탄소와 수소만으로 구성되어 PE나 PS와 같이 발열량이 10,000kcal/kg에 달하며, 이들만을 연소시키거나 추가 분해하여 오일을 회수하는 등 여러 방안들이 강구되고 있다[2].



[그림 2] 질소분위기에서 PVC의 열분해 모습[3]

4. 플라스틱 폐기물의 건류 및 열분해 연구동향

플라스틱 폐기물 처리에 관한 연구가 활발한 일본과 유럽 등지의 연구동향도 국내와 마찬가지로 크게 부분산화에 의한 가스회수와 간접가열에 의한 오일회수로 나뉘어진다. 가스회수를 선호하는 입장에서는 무엇보다도 부분산화 공정이 간편하다는 점, 플라스틱 성분이 포함된 다양한 폐기물을 처리할 수 있다는 점들을 강조한다.

일본 북해도공업개발시험소의 新川 등 [9]은 폐차 중의 플라스틱과 고무들을 시간당 처리량 20kg 규모의 유동층 반응기에서 층내 온도 750°C, 공기비 0.28 조건에서 건류하여 주성분이 H₂, CO, C₂H₄, 발열량 약 2,000kcal/Nm³인 가스를 회수하였다. <표 2>는 新川 등이 사용한 자동차 및 플라스틱의 조성들을 정리한 것이다. 플라스틱 중 PVC, PVDC 등으로부터 배출되는 염소화합물과 고무로부터 배출되는 SO₂는 반응기에 석회석을 투입하여 제거하였는데, Ca/(S+Cl₂)mol비가 4일 때 SO₂와 HCl의 제거효율은 각기 82%와 78%였다.

간접가열에 의한 열분해를 연구하는 측에서는 깨끗한 고급생성물을 회수할 수 있음을 강조한다. 플라스틱에 함유된 다양한 유기첨가제들도 대부분 온도를 적절히 설정함으로써 분해할 수 있으며, 무기물 등 중금속들은 생성가스나 오일에는 거의 포함되지 않고 안정한 형태로 잔류물 속에 고정화 할 수 있는 것으로 보고 있다[10].

독일 Hamburg대학의 Kaminsky와 Frank [11]는 시간당 10-40kg의 플라스틱을 처리할

<표 2> 폐차 및 폐차 중의 플라스틱 조성
(배기량 1,400cc, 54년식)[9]

폐차의 구성(wt%)		플라스틱의 조성(wt%)		
금속	79.5	PP	21.6	Urea수지 2.0
플라스틱	7.0	ABS	21.6	PVDC 1.2
고무	6.8	PU	15.9	PVB 1.0
유리	3.6	PS	12.1	Nylon .9
PVC 피복전선	.7	PVC	11.1	Phenol수지 .7
목재	.5	PE	9.0	
전지 등	1.9	Acryl수지	3.1	

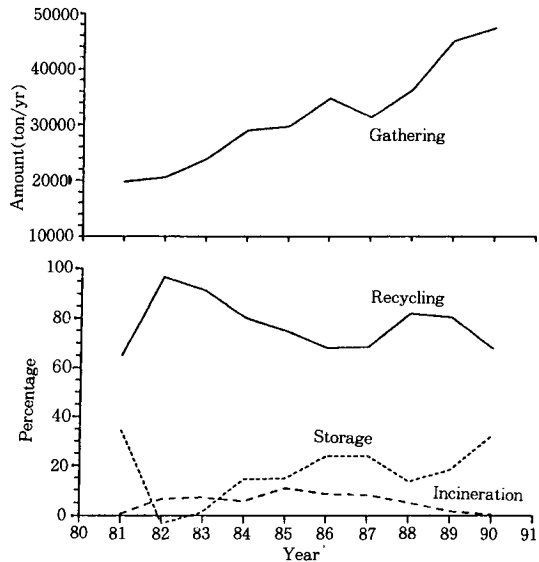
수 있는 유동층 반응기에서 자동차 지시등에 쓰이는 첨가물이 포함된 착색된 PMMA를 460°C에서 열분해시켜 98.7%의 깨끗한 monomer를 얻었다. Rössler 등 [12]은 동일한 장치를 이용하여 납 407ppm, Cd 84ppm을 포함하는 polyolefin 57%, PS 19%, PVC 13.7% 등의 도시폐기물을 680-735°C에서 열분해시킨 결과 대부분의 고형물 속에 고정되고 고비점 오일에 1-2%, 저비점 오일에 0-0.06%가 잔류하였다.

Kaminsky 교수는 생성오일이 약품이나 화학공업의 원료로 사용하기에 충분하며, 실제 Hoechst, Beyer 등에서 Hamburg대학의 생성오일을 이용하여 coke를 제조하고 있음을 예로 들고 있다. Hamburg대학 유동화 반응공정의 특징은 분해가스의 일부를 순환시켜 유동화 가스로 이용하고 있다는 점인데, 통상의 방법으로는 wax형태의 오일이나 가스회수가 전부인 PE로부터도 19.1%의 벤젠 등 light aromatics를 얻고 있으며 반응기의 가열에 사용되는 분해가스의 열량도 12,000kcal/m³에 이른다[3].

일본 북해도공업개발시험소의 齊藤 [14]은 고급 연료수 회수를 목적으로 zeolite 등을 이용한 2단계 촉매 열분해 공정을 시도하고 있다. 1단은 교반식 tank reactor, 2단은 trickle bed로 구성되어 있으며, PE를 위주로 한 혼합플라스틱으로부터 430-460°C의 온도에서 1단 생성물은 C₅-C₄₃의 wax물질이나 2단 생성물은 C₅-C₃₄의 액체오일이다. 450°C에서 오일 수율은 75%, 이중 부피비 2/3가 가솔린 및 등유성분이며, 가스의 수율은 20%, 열량은 18,000kcal/m³으로 이를 연소함으로써 공정에 필요한 열량의 90%를 공급한다.

5. 전망

[그림 3]은 한국자원재생공사의 지난 10년간 농업용 폐비닐의 수집량과 이에 대한 재활용, 소각, 미처리 보관량의 비율을 보여준 것이다. 일반 도시폐기물과 산업폐기물 등 다양한 경로를 통하여 발생하는 플라스틱 폐기물 중 농업용 폐비닐은 자원재생공사에서 적극적으로 처리에 힘쓰는 분야의 하나인 만큼 국내 플라스틱 처리 현황을 짐작할 수 있는 좋은 자료 중의 하나이다. 수집량은 점차 빠른 속도로 증가하나 재생이용율은 오히려 감소하고 있으며 '88년부터 충북 청원에 HDPE 재생공장이 가동되고 있음에도 '88년 이후 재고율은 다시 증가하고 있다. 특히 소각의 비율이 낮을 뿐 아니라 80년대 중반 이후 최근에는 그나마 비율이 미미한 이유는 환경오염에 관한 관심이 높아짐에도 플라스틱 전용 소각시설이 갖추어지지 못했기 때문으로 생각된다.



[그림 3] 한국자원재생공사의 농업용 폐비닐 수집 및 처리현황

플라스틱의 물성을 그대로 활용하는 재생이용의 범위가 한정되어 있음을 감안한다면 플라스틱 폐기물의 대량 처리를 위한 방안으로 소각

과 건류소각, 열분해들을 고려할 수 있다. 플라스틱 전용소각이 쉽지 않은 것은 사실이나 NO_x 저감 등과 관련하여 다단(multi-stage) 연소기술이 이미 화석연료 이용분야에서 많이 개발된 만큼 문제는 관심과 지원이다.

대규모 처리를 위하여는 전용 소각이, 중소규모의 처리를 위하여는 건류소각이 적합할 수 있다. 장치의 표준화와 자동화 등 아직 건류소각 기술이 국내에 다량 보급되기 위해서는 해결되어야 할 과제가 많으나 어느 정도 상업화가 이루어진 현 상황에서 건류소각 기술은 보다 다양한 고분자 폐기물을 처리할 수 있는 방향으로 개발되어야 한다. 가전제품이나 폐자동차 등 여러 종류의 플라스틱이 혼합된 폐기물이 한 예가 될 수 있으며 유독가스 발생 등 이차오염을 최소화할 수 있는 방안이 강구되어야 한다.

무산소 조건에서 간접가열에 의한 열분해는 환경에 대한 관심이 보다 고조되고 유가가 급등할 때 가장 효율적인 플라스틱 처리 수단의 하나가 될 수 있다. 아직 공정의 경제성 제고를 위하여 노력하여야 할 부분이 많으나 기술개발의 요구가 증가될 때 여러 분야의 연구팀들이 협력함으로써 해결될 수 있는 부분도 적지 않다. PVC에서 HCl제거 등과 같이 플라스틱 폐기물의 전처리 측면에서 당장이라도 활용될 수 있는 기술분야도 있으며, 열분해는 건류나 연소현상의 기초라는 측면에서도 지속적 연구가 필요하다.

참 고 문 헌

1. 환경처, 「한국환경연감」(1991).
2. Leidner, J., *Plastics Waste. Recovery of Economic Value*, Marcel Dekker, New York, NY (1981).
3. 김영성 등, “폐기물 열분해 반응연구 (I),” 대체에너지 기술개발사업 보고서 89D301-103FG, 동력자원부 (1990).
4. Hilado, C. J. (ed.). *Pyrolysis of Polymers, Volume 13* Fire and Flammability Series, Technomic, Westport, CT (1976).
5. 에너지관리공단, 「1990년도 대체에너지 기술개발 사업보고서 초록집」(1991).
6. Jones, J., “Converting solid wastes and residues to fuel,” *Chem. Eng.*, Jan. **2**, 87-94 (1978).
7. 김희강 등, “폐기물의 건류가스 연료화 기술개발,” 한국건류가스산업 연구보고서, 에너지관리공단 (1989).
8. 김영성 등, “폐기물 열분해 반응연구 (II),” 대체에너지 기술개발사업 보고서 901D104-103FC, 동력자원부 (1991).
9. 新川一彦, 出口明, 三浦正勝, 細田英雄, 武内洋, “ツコレタタストの處理及ひ有効利用に關する研究,” 北海道工業開發試驗所報告 第52號, 特別研究報告書, 北海道工業開發試驗所 工業技術院, 49pp. (1991).
10. 김영성 등, “폐플라스틱 유동층 열분해 공정개발 연구 (I),” 대체에너지 기술개발사업 보고서 911D104-112FGL, 동력자원부 (1992).
11. Kaminsky, W., and Frank, J., “Monomer recovery by pyrolysis of poly(methyl methacrylate) (PMMA),” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **19**, 311-318 (1991).
12. Rösch, U., and Kaminsky, W., “Investigation of toxic component in products from municipal waste-sewage sludge pyrolysis,” In *Pyrolysis and Gasification*, Ferrero, G. L., Maniatis, K., Buekens, A., and Bridgwater, A. V. (Eds.), Elsevier, Essex, England, pp. 473-478 (1989).
13. Kaminsky, W., “Recycling of Polymeric Materials by Pyrolysis,” *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **48/49**, 381-393 (1991).
14. 齊勝喜代志, “2段接觸分解によるポリエチレン廢棄物の油化,” 北海道工業開發試驗所報, 51, 29-45 (1991).