특 집

폐플라스틱의 화학적 재활용과 열분해 유화기술

신 대 현·윤 왕 래·최 익 수

1. 서 론

고분자 물질의 출현은 인류 역사에서 산업 발전과 생활을 가장 크게 변화시킨 계기의 하나로 손꼽을 수 있다. 특히, 플라스틱은 일상 생활이나 산업 분야 모두에서 너무도 밀접하여 플라스틱 소재를 사용한 제품을 이용하지 않고는 아무 것도 할 수 없는 사회가 되었다. 그러나 이렇게 유용하게 사용된 플라스틱 제품들은 폐기물이라는 이름 하에 쓰레기통을 거쳐 폐기물 처리장으로 밀려난다.

우리나라에서 발생되는 폐플라스틱의 연간 발생량은 2000년도 기준으로 약 350만톤에 달한다. 그 중에서 약 50만톤 정도가 재활용품으로 분리수거되고 있으며, 대부분이 저급제품의 생산을 위한 물질재활용에 사용되고 있다. 그리고 나머지는 일반 폐기물과 혼합되어 매립되거나 소각처리되고 있다.[1]

잘 알려져 있는 것처럼 플라스틱이라는 고분자 물질은 원유를 증류하여 생산되는 납사를 원료로 하여 제조된다. 따라서 폐기물을 자원으로 재활용하려는 사람들에게는 폐플라스틱이 결코 단순한 폐기물로 보이지 않는다. 즉, 폐플라스틱은 새로운 플라스틱 소재로 재활용될 수 있는 유용한 자원이고, 특히 에너지자원으로 활용될 수 있는 기름 덩어리로 인식되어 있다.

수많은 연구자들과 엔지니어들은 폐플라스틱을 다시 에너지로 돌리려는 노력을 경주하여 왔고, 그 결과, 머지 않은 장래에 폐플라스틱을 원료로 하는 연료용 기름을 생산하는 플랜트들이 전국 각처에서 돌아갈 것이라고 기대한다.

윤왕래

1976~1980 연세대학교 화학공학과 (학사)
1981~1983 과학기술원 화학공학과 (석사)
1987~1992 과학기술원 화학공학과 (박사)
1983~현재 한국에너지기술연구원 책임연구원

신대현

1971~1975 고려대학교 화학공학과 (학사)
1976~1980 고려대학교 화학공학과 (석사)
1983~1987 충남대학교 화학공학과 (박사)
1998~1999 미국 Univ. of Wyoming (Post Doc)
1980~현재 한국에너지기술연구원 책임연구원

최익수

1964~1978 고려대학교 화학공학과 (학사)
고려대학교 화학공학과 (석사)
고려대학교 화학공학과 (박사)
1980~1981 미국 Univ. of Chicago (Post Doc)
1977~현재 한국에너지기술연구원 책임연구원

Chemical Recycling of Plastic Waste and Pyrolysis Technologies for Oil Production

한국에너지기술연구원 청정에너지연구부 (Dae Hyun Shin, Wang Lai Yoon, and Ik Soo Choi, Clean Energy Research Depatmint, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yusong-gu, Daejon 305-343, Korea)

여기서는 폐플라스틱을 화학적으로 재활용하는 기술에 대하여 간략히 소개하고, 화학적 재활용 기술의 큰 축이 되는 열분해 유화기술의 원리와 공정 그리고 국내·외 기술현황에 대하여 소개하고자 한다.

2. 화학적 재활용 기술

폐플라스틱의 재활용은 일반적으로 물질 재활용(material recycling), 화학적 재활용(chemical recycling) 및 에너지재활용(thermal recycling)으로 구분한다.

물질 재활용 기술은 플라스틱의 물성을 변화시키지 않고 다른 플라스틱의 제품을 만드는 원료로 재활용하는 방법으로서, 가장 바람직한 환경친화적인 기술이라고 볼 수 있다. 그러나 현실적으로 폐플라스틱은 순도, 색상, 물성 등의 품질에서 새 원료에 미치지 못하며, 재활용 비용의 과다로 인한 경제성 부족과 소비자의 구매력이 낮다는 문제를 안고 있다.

에너지 재활용은 일반 폐기물과 함께 폐플라스틱을 직접 연소시켜 발생되는 열을 이용하는 방법으로서, 소각기술과 고체연료(RDF) 기술이 있다.

물질 재활용과 에너지 재활용에 대해서는 다른 분야에서 자세히 다루어지므로 여기서는 화학적 재활용 기술에 대해서만 좀더 상세히 소개하고자 한다.

화학적 재활용은 기본적으로 플라스틱이 화학적 반응을 거치므로 플라스틱의 기본 물성을 잃게 된다. 즉, 화학적 변화를 일으켜 다른 물질로 전환한 후 재활용하는 기술이다. **표 1**은 화학적 재활용의 여러 분류를 보인 것이다.[2] 플라스틱 중 아크릴 수지, PS, PU, 나일론 및 PET 등은 단량체로 되돌리는 것이 가능하다. PMMA나 PS 등은 열분해에 의해 단량체 생산이 가능하고, PU, PET, 나일론 등은 solvolysis를 통해 단량체를 생산하고 이를 고분자를 생산하는 원료(feed stock)로 이용한다. 단일 성분으로 분리가 불가능한 혼합 폐플라스틱이나 오염이 심한 플라스틱은 열분해에 의한 액상 제품 생산, 가스화에 의한 syngas의 생산 및 수소 분위기에서 분해반응을 일으키는 hydrogenation에 의한 액상 제품 생산 등이 있다.

표 1. 폐플라스틱의 화학적 재활용기술과 특징[2]

Plastic Feed	Technologies		Reactor System or Materials
Separated	Solvolysis	Hydrolysis	PU, Nylon
		Glycolysis	PU, PET
		Methanolysis	PET
Mixed	Thermolysis	Liquefaction (Pyrolysis)	Kiln, Fluidized bed, Retort, Coker, Extruder etc.
		Gasification (syngas)	Entrained flow gasifier, Spouted bed reactor, Molten metal bath, Kiln etc.
		Hydrogenation	High pressure reactor

Solvolysis에서는 extruder나 stirred tank reactor를 사용하며, 반응온도는 반응물에 따라 차이가 있지만 200 ℃ 정도이고 높은 압력을 필요로 한다. 생성물은 주로 단량체이다.

열분해는 유동층 반응기, 로터리 킬른 등을 사용하는 경우도 있지만 탱크반응기와 관형반응기가 일반적이며, 반응온도는 400~900 ℃ 범위이다. 생성물은 주로 에너지로 사용하기 위한 오일을 생산하며, 유동층 반응기에서는 가스상의 제품이 많이 생산된다.

Gasification은 산화분위기에서 반응을 시키므로 반응시간이 짧은 유동층 반응기, 비말 동반 반응기 등을 사용하며, 1,000 ℃ 이상의 높은 온도와 100 기압 이상의 높은 압력하에서 반응시킨다. 생성물은 화학원료로 사용하는 합성가스나 연료용 가스를 생산한다.

Hydrogenation은 수소를 사용하기 때문에 기-액 반응 시스템이다. 따라서 bubble column과 같은 반응기를 사용하고, 500 ℃, 200 기압 정도의 반응조건이 필요하며, syncrude와 같은 제품을 생산한다.

이와 같이 폐플라스틱의 재활용을 위한 많은 기술들이 개발되고 있지만 대부분 플랜트 건설비용과 운전비용의 과다로 경제성이 낮아 상업화되지 못하고 있다. 다만, 열분해에 의한 연료유 생산 공정만이 꾸준히 연구개발이 진행되었고, 일본이나 유럽에서는 물론 국내에서도 상업화를 위한 노력이 전개되고 있다.

3. 열분해 유화 기술의 원리

고분자 폐기물을 무산소 상태에서(환원성 분위기) 가열하면 고분자를 구성하는 탄소사슬이 끊어지는 분해 반응이 일어나 분자량이 작은 여러 개의 분자로 나뉘게 되는데, 이러한 일련의 현상을 열분

해 반응이라 일컫는다. 열분해 반응은 연소반응(산소와의 화학반응, 발열반응)과는 달리 흡열반응이므로 외부에서 열에너지가 공급되어야 하고, 산소가 없는 환원성 분위기를 전제로 한다.

열분해 반응에서는 반응온도에 따라 분해반응속도가 달라지므로 반응온도 조건을 조절하여 원하는 생성물을 얻을 수 있다. 반응온도가 350~450 ℃인 조건에서는 반응속도가 느려서 탄소수가 큰 액상의 기름이 주로 생성되는데, 이를 저온 열분해라 한다. 온도가 높을수록 탄소수가 짧게 끊어져 가스의 생성이 증가하며, 코우크의 양도 증가한다. 또한 생성된 코우크는 반응기 내벽에 침착되어 운전상에 문제를 일으키므로 반응온도를 400~450 ℃ 범위로 제한한다. 국내·외를 막론하고 대부분이 400 ℃ 내외에서 반응시키는 저온 열분해 기술의 개발에 초점을 맞추고 있는데, 그 이유는 액상 제품의 생산량 극대화에 목표를 두기 때문이다.

또한 저온 열분해 반응에서는, HDPE나 LDPE를 원료로 하면 분해가 덜 되어 탄소수가 큰 성분들이 많이 발생되고 이는 냉각시키면 제품에 고체성분의 왁스로 된다. 왁스의 생성을 막기 위해 열분해 반응기 후단에 촉매 반응기를 두는 접촉분해 반응기를 두기도 한다. 그러나 촉매층은 반응 중에 생성되는 탄소성분들에 의해 쉽게 활성이 떨어지는 문제가 있어 촉매반응기를 쓰지 않고 왁스와 같은 고비점 성분을 분리하여 열분해 반응기로 재순환하는 공정을 이용하는 것이 보편적이다.

플라스틱의 열분해 특성은 종류에 따라 다른 특성을 나타낸다. **표 2**는 플라스틱의 종류에 따른 분해반응 특성을 정리한 것이다. 분해온도는 400 ℃ 내외로서 종류에 따라 다소 차이가 있다. 고분자의 분해반응은 종류에 따라 다른 메카니즘으로 반응을 일으키는 것으로 알려져 있으며, 원료 성분의 다양성, 복잡한 고분자의 구조, 그에 다른 다양한 반응경로 및 생성물의 다양성 등으로 인해 반응 메카니즘을 정확히 규명하는 것은 불가능한 일이라 생각된다. 생성물의 형태로 보면 LDPE, HDPE 및 PP는 라디칼의 전이에 의한 불규칙한 분해반응이며, PS는 해중합 반응, PVC는 2차에 걸쳐 일어나는 환화축중합 반응이다. 따라서 PE나 PP는 탄소수가 큰 paraffin이나 olefin이 생성되고, PS의 경우는 단량체와 dimer, trimer 등의 혼합물이 생성된다. PVC의 경우는 230 ℃ 정도에서 Cl이 HCl 형태로 발생되며, 400 ℃ 부근에서 방향족 계통의 생성물이 얻어진다.[3]

반응에 소요되는 에너지는 크게 원료의 온도를 반응온도로 올리는데 필요한 열, 고체플라스틱이 액상으로 융해되는데 필요한 융해열 및 분해반응에 필요한 반응열로 구분된다. 플라스틱 종류에 따라서 소요 에너지량이 다르지만 대략 200~350 cal/g이 소요된다.

일반적으로 열분해 유화공정에서는 혼합폐플라스틱을 원료로 하며, 생성물은 크게 가스, 액체(오일), 고체 잔류물 등 3가지 부류의 제품이 얻어진

표 2. 플라스틱 종류별 열분해 특성 비교[3]

종류 / 특성	PE	PP	PS	PVC
비 중	0.91 ~ 0.97	0.90 ~ 0.91	1.04 ~ 1.1	1.3 ~ 1.4
분자구조	$[-CH_2-CH_2-]n$	$[-CH_2-CH(CH_3)-]n$	$[-CH_2-CH(C_6H_5)-]n$	$[-CH_2-CH(Cl)-]n$
발열량 (kcal/kg)	11,040	11,040	9,680	4,230
열분해 패턴	불규칙 분해	불규칙 분해	해중합 분해	환화축중합 분해
분해온도 (℃)	335 ~ 450	328 ~ 410	300 ~ 400	200 ~ 250(1차) 350 ~ 400(2차)
비열 (cal/g℃)	0.55	0.46	0.32	0.2 ~ 0.5
융해열 (cal/g)	38	57	0	-
분해열 (cal/g)	78	76	101	50
승온, 융해, 반응열 (cal/g)	353	312	223	106 ~ 199
열분해 생성물	paraffin, olefin	paraffin, olefin	styrene monomer, dimer, trimer	HCl, aromatics

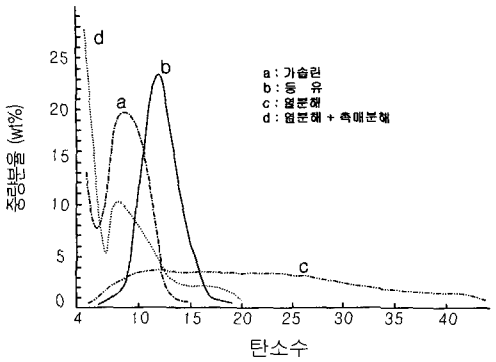

그림 1. 플라스틱 열분해오일과 석유제품의 탄소수 분포 비교.[3]

다. 가스는 상온에서 응축되지 않는 비응축성 성분으로서 탄소수가 1~4인 올레핀류와 수소가 주성분이다. 액상 생성물은 열분해 공정에서 생산하고자 하는 주 생성물로서 휘발유, 등유 경유, 중유 등의 오일이다. 즉, 열분해에 얻어진 오일은 휘발유 성분부터 경유나 중유 성분까지 여러 종류의 오일이 혼합된 상태로 보면 된다. 혼합폐플라스틱의 주성분은 LDPE, HDPE 및 PP이고 얻어지는 오일도 이들로부터 생기는 물질이 대부분이다. PE나 PP의 분해반응은 *직쇄상의 긴 분자가 불규칙하게 끊어지기* 때문에 열분해 생성물의 탄소 수는 매우 넓은 분포를 갖는다. 즉, 생성물은 응축되지 않는 가스부터 상온에서 고체로 응고되는 왁스성분까지 나온다. 정유공장에서 생산되는 휘발유, 등유, 경유 등의 탄소수가 5~25 사이에 있지만 생성물의 탄소수는 5~40개 정도까지 분포한다. 따라서 PE 계통의 원료를 열분해하는 경우는 생성오일 중에 왁스 성분이 다량 포함되어 촉매의 사용을 통해 왁스의 생성을 억제하거나 왁스가 생기지 않도록 공정을 구성하려는 노력을 하고 있다. **그림 1**은 석유제품과 열분해 오일제품의 탄소수 분포를 비교하여 나타낸 그림이다.

분해공정에서 촉매를 사용하면 분해반응이 촉진되어 생성물은 휘발유 성분의 경질 오일이 많이 생성되는 반면 가스성분이 많이 생성되어 오일의 수율을 떨어뜨리는 문제가 따르고, 촉매의 활성이 쉽게 떨어지는 것도 해결되어야 할 숙제로 되어 있다.

4. 열분해 유화 공정

폐플라스틱 열분해 유화 공정은 원료중의 각종 불순물을 제거하고, 열분해 공정에 투입하기에 적당하도록 균일하게 하는 전처리 공정과 전처리된 폐플라스틱을 열분해하여 제품을 생산하는 열분해 공정으로 구성된다.

4.1 전처리 공정

일반적으로 원료는 폐플라스틱 외에 유화에 부적합한 철, 알미늄, 구리 등의 금속과 흙이나 모래, 유리 등의 무기물, 음식쓰레기, 종이, 나무 등의 바이오 매스, 수분, PVC 등이 포함될 수 있다.

선별 방법은 각 불순물들이 갖는 물리·화학적 특성을 이용해 분리하게 된다. 철과 알미늄, 구리 등의 성분은 주로 자력선별기(magnetic separator)와 와전류 선별기(eddy current separator)가 이용되며 유리, 흙, 모래 등은 풍력선별, 트롬멜, 진동스크린 등이나 이들의 조합으로 된 장치를 이용한다.[4]

종이나 나무와 같은 물질은 플라스틱과 물성이 유사하므로 기계적인 방법으로 선별하는 것이 어렵다. 따라서 그 양이 적을 때는 인력에 의한 선별을 해야 하며, 최근에는 근적외선(near infrared, NIR)을 이용하여 분리하는 매우 효율적인 기술이 개발되어 이용되고 있다.

수분이 다량 포함된 원료는 수분을 5% 이내로 낮추는 탈수, 건조 공정이 필요하다. 5% 미만의 PVC를 함유한 원료는 대부분 그대로 열분해 공정에 투입하나 그 이상이면 PVC를 선별하는 공정을 두기도 하고, 유화 공정에서 염소성분을 제거하는

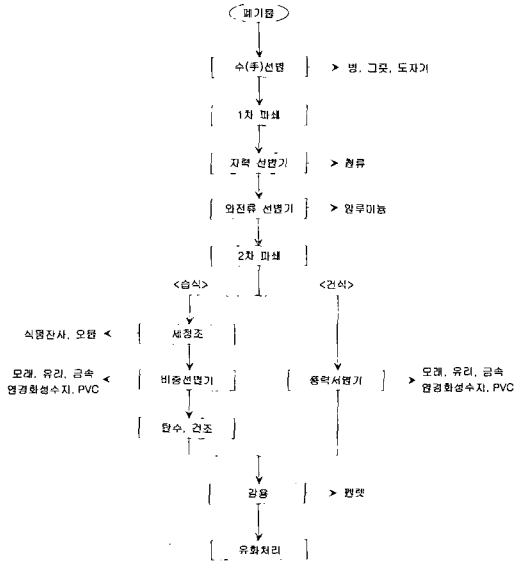

그림 2. 폐플라스틱 유화를 위한 전처리 공정 구성 개념도.

단위 공정을 두기도 한다. PVC를 선별하는 기술로는 인력 선별, NIR을 이용하는 선별, 마찰 하전에 의한 정전선별 방법 등이 이용된다. **그림 2**는 원료가 여러 가지 불순물을 모두 포함한 경우에 대하여 일반적인 전처리 공정의 구성도를 보인 것이다.

4.2 열분해 공정

열분해 유화처리 공정은 회분식 공정, 반 연속식 공정 및 연속식 공정으로 구분할 수 있다.

회분식 공정은 원료를 반응기에 일정량 투입하고 투입된 원료가 모두 반응되도록 하며, 반응이 끝나면 반응기에 남아 있는 잔류물을 제거한 후 다시 원료를 투입하는 과정을 반복하는 공정으로서 2,000 톤/년 이하의 소규모 플랜트에 주로 이용된다. 회분식 공정은 초기 시설투자비가 적게 소요되나 인건비 등의 운영비가 많이 들고 공정의 제품수율이나 열효율이 낮다는 단점이 있다.

반 연속식 공정은 회분식 공정을 좀더 개선한 것으로 원료의 투입을 일정시간 간격으로 실시하며, 반응기내 잔류물은 원료의 투입을 여러 차례 실시한 후 주기적으로 배출시킨다. 따라서 원료를 투입할 때 반응기의 온도를 크게 낮출 필요가 없고, 잔류물의 배출 주기도 원료의 무기물 함량에 따라 달리하게 된다.

연속식 공정은 대규모 플랜트를 대상으로 하며, 원료의 투입, 열분해 반응, 잔류물의 배출 및 처리, 제품의 정제 등을 연속적으로 실시하는 자동화 공정이 된다. 따라서 플랜트의 설치를 위한 초기 투자비가 많이 소요되는 반면 운전 인력의 감소 등으로 운전비용이 적게 들고, 제품의 품질이 좋다는 장점이 있다.

연속식 열분해 공정은 크게 원료 투입 시스템, 용융 및 PVC 염소성분제거, 열분해 반응, 제품의 증류(정제) 및 안정화 시스템 등의 핵심 설비와, 용융조에서 발생되는 염산가스를 처리하는 설비, 반응기나 용융조에서 배출되는 잔류물 처리설비, 용융조 및 반응기를 가열하기 위한 설비 및 공정을 자동제어하기 위한 제어시스템 등의 부대설비로 구성된다. **그림 3**은 폐플라스틱 열분해 공정의 전형적인 개념도를 보인 것이며, 개발자에 따라 공정의 구성이나 각 단위 공정에 사용되는 장치들이 차이가 많다.

원료 공급시스템에서는 원료를 투입할 때 내부의 가스가 밖으로 누출되거나 외부의 공기가 내부로 유입되지 않도록 하여 악취 발생이나 폭발의 위험

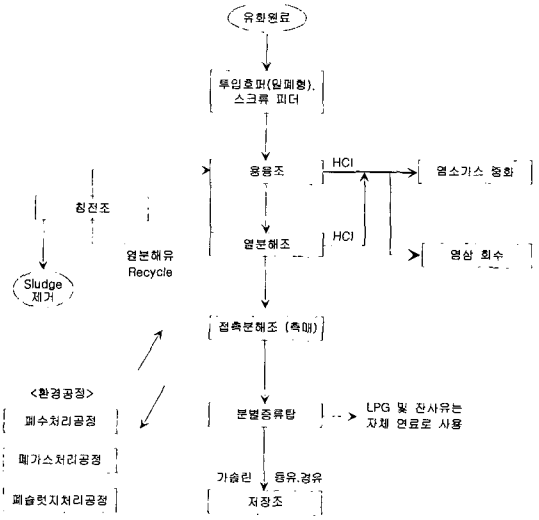

그림 3. 폐플라스틱 유화공정의 개념도.

을 철저히 방지하도록 하고 있다. 원료의 투입장치로 사용되는 장치는 주로 screw conveyor이며, rotary valve와 조합하여 사용한다. 공급장치 내에서 원료가 용융되어 막히는 현상을 방지하기 위하여 공급장치의 외벽을 냉각시키거나 가열하는 방식을 채택하고 있다.

용융공정은 고체의 플라스틱을 이송, 가열 등을 효과적으로 하고 원료 중에 함유된 PVC로부터 염소성분과 비중이 큰 무기물을 제거하기 위한 목적으로 사용된다. 용융조는 교반형 탱크가 주로 사용되고, 가열온도는 300~350 ℃ 범위, 체류시간은 3~4시간이다. 전기 가열, 열매 가열, 직화 또는 열풍 가열, 반응기 유체 순환 가열 등의 방법이 사용된다.

열분해 반응 공정에는 교반 탱크(CSTR), 관형 반응기(tubular reactor) 등이 사용되며, 분해가 덜 된 왁스 성분을 줄이기 위한 방법으로 후단에 촉매 접촉분해 반응기를 두는 경우도 있다. **표 3**은 반응기 종류별로 그 특징을 비교 분석한 것이다.[5]

촉매 접촉분해 반응기에서는 열분해 반응기에서 나오는 생성유 증기 중 고비점 유분을 2차 반응시켜 생성유의 비점을 낮추는 역할을 한다. 따라서 휘발유 성분의 제품수율을 높이는데 효과가 큰 것으로 알려져 있다. 가장 잘 알려진 촉매는 제올라이트 계열의 ZSM-5 촉매로서 생성유의 분해와 개질을 통한 양질의 생성물 회수를 가능케 한다. 그 외 유효한 촉매로는 알루미나, 실리카, 실리카-

표 3. 열분해 반응기 종류별 특성 비교[5]

반응기 형태		Kiln 형	교반형 (CSTR)	관형 (PFR)		유동상 (FBR)
적용회사		Conrad Ind(USA)	Royco/리엔텍	Fuji Recycle (Japan)	BASF (Ger.)	Kaminski (Ger.)
개발규모(톤/년)		6,000	3,000	5,000	18,000	200 ~ 600
공정 특성		- 초기투자비 저렴 - PVC 처리불가능 - 가열속도 불량 - 제품 품질 낮음 - 대용량 불능	- 공정 단순 - 균일한 반응조건 - 벽면 코크 발생 - 가열성 불량 - PVC 처리불능 - 대용량 불능	- 반응효율 양호 - 코크 문제 방지 - 가열성 양호 - 보수, 유지 용이 - 제품 균일 및 양호 - PVC 처리가능 - 대규모 플랜트 가능		- 가열성 탁월 - 가동안정성 불량 - 장치내구성 불량 - 오일 수율 불량 - 반응온도 높음 - 대용량 가능
반응조건	온도 (℃)	500 ~ 800	400 ~ 450	400 ~ 450		700 ~ 900
	체류 시간	2 ~ 4 hr	2 hr	2 ~ 3 hr		10 min
수율 (%) 액/기/고		70~80/20~30/1~3	80 / 15 / 5	80 / 15 / 5		30~40/50~60/5

알루미나, 희토류 금속담지 제올라이트 등이 있다. 촉매를 사용하면 위에서 언급한 장점이 있으나 가스 발생량 증가에 따른 오일수율의 감소, 촉매의 짧은 수명, 촉매비용 과다 등의 문제점이 있다.

분리정제 시스템은 반응기에서 나오는 오일 증기를 공급받아 정제 응축하여 제품을 얻어내는 시스템이다. 회분식 반응기를 사용하는 소규모 플랜트에서는 반응기에서 나오는 증기를 응축만 하여 제품으로 하거나 응축된 오일을 저장하였다가 증류 또는 정제를 실시하여 제품으로 하는 경우도 있다. 대규모의 연속식 플랜트에서는 반응기에서 나오는 오일 증기를 직접 증류탑에 투입하여 증류를 하며, 분해가 덜 된 비점이 높은 성분은 다시 반응공정으로 되돌리고, 제품은 목적에 따라서 휘발유, 등유, 경유 등으로 세분하여 생산하기도 하고 혼합유 형태의 정제된 제품을 생산하기도 한다. 증류탑은 상압 증류 방식을 사용하는 것이 일반적이나 고비점 성분을 제품으로 뽑아내기 위해서 감압증류 방식을 채택하는 경우도 있다.

부대공정에는 용융조, 반응기 등에서 발생되는 염산 가스를 처리하는 폐가스 세정시스템과 용융조와 반응기 하부에서 나오는 슬러지 처리 시스템이 있다. 원료 중에 포함된 PVC는 용융조에서 1차 분해되면서 HCl 가스를 발생시키는데, 이 양이 많을 경우는 HCl을 회수하는 공정을 두는 경우도 있지만 대부분 NaOH 용액으로 중화처리하고 있다.[6] 용융조나 반응기에서는 원료의 5~10% 정도에 해당하는 슬러지를 주기적으로 배출시킨다. 이 슬러지에는 원료중의 무기물, 반응에서 발생된 탄소입자 및 반응이 덜된 고분자 성분들이 함께 포함되어 있으며, 고분자 성분이 60~80% 정도로 대부분을 차지한다. 이들은 기름에 가까운 고분자 성분들로 인해 지정폐기물에 해당하므로 위탁처리할 경우 많은 처리비용이 든다. 따라서 이들은 별도의 반응기를 두어 잔류 오일성분을 회수하고 나머지는 소각시켜 감량하는 기술이 이용되고 있다.

5. 국 · 내외의 기술 현황

폐플라스틱의 유화기술은 독일의 BASF 공정과 일본의 Fuji Recycle 공정이 이를 대표하듯이 독일과 일본이 플라스틱 유화기술에 있어서 가장 앞서 있다. 중국은 정보 체계의 미비로 인해 정확히 파악된 바는 없으나 국내 기술의 몇몇이 중국기술에 근거를 두고 있는 것으로 보아 중국에서도 기술개발과 보급이 활발히 이루어지고 있는 것으로 추정된다.

독일의 경우는 폐기물관리법 (Waste management Act, 1986), 포장법령 (Package Ordinance, 1991), 생산물 재활용 및 폐기물관리법 (Product Recycling & Waste Management Act, 1994) 등의 제정, DSD (Dual Systems Deutschland)의 설립을 통해 폐플라스틱 분리수거 체계의 확립과 물질 재활용 기술에 역점을 두고 있어서 유화기술은 보편화되지 않은 것으로 보인다.[7]

그러나 일본의 경우, 약 20여개 기업들이 폐플라스틱 유화플랜트를 개발하였고, 최근까지도 새로운

표 4. 일본의 폐플라스틱 유화 상용플랜트 현황[8]

플랜트 명	규 모	기술개발	소재지	건 설
道央油化센터	6,000톤/년	(주)구보다	Hokkaido Mikasa 시	1999년 말
札幌플라스틱 리시이클(주)	12,000톤/년 (20톤/일×2기)	(주)東芝	札幌市 리시이클 단지내	2000년 4월
新潟플라스틱 油化센터	6,000톤/년	千代田化工建設(주)	新潟市	1996년 10월
新治地方廣域事務 組合環境크린센터	400kg/일 (5시간기준)	日笠造船(주)	茨城懸新治郡	1995년 10월
후지리사이클 상용플랜트	5,000톤/년	富士리사이클(주) Mobile Oil(주)	兵庫懸 相生市	1992년 6월
立川프랜트	3,000톤/년	新日鐵(株) (株)구보다	東京都 立川市	1995년
KPY油化 實証 플랜트	500톤/년	(株)구보다	兵庫懸 相生市	1996년 7월

기술들이 계속 개발되어 상용단계의 플랜트들이 건설되고 있다. 즉, 기술개발투자, 기술수준, 상용화 정도 등 여러 측면에서 선도적인 역할을 하고 있다. 제도적인 면에서도 포장 및 용기류의 분리수집 및 재활용 촉진법 (Law for Promotion of Sorted Collection and Recycling of Containers and Packaging, 1995)을 제정하고 플라스틱 포장 및 용기에 대해 2000년 4월부터 동 법을 시행하고 있다.[7]

5.1 일본 현황

일본의 유화기술의 특징을 살펴보면 우리나라와는 달리 중소기업뿐만 아니라 대기업들이 기술개발과 상용화를 주도하고 있다. 또한 전처리 공정에 크게 비중을 두고 있으며, 전처리된 원료를 Pellet으로 제조하여 유화공정에 투입하는 경우도 있다. 대부분의 유화공정이 용융조와 열분해조의 조합으로 구성되며, fired heater에 의한 가열방식을 채택하고 있고, 제올라이트 계통의 촉매(ZSM-5)를 사용하고 있다.

이와 같이 일본에서 폐플라스틱 유화기술에 엄청난 투자를 하고 있지만 아직도 보편화된 기술이 아니며, 상용플랜트의 장기 가동을 통해 기술적 보완과 공정 기술의 확립을 위해 부단히 노력하고 있다.

표 4는 최근에 조사된 상용 플랜트와 시범 플랜트들을 요약한 것이다.[8] 가장 먼저 건설된 상용 플랜트는 **그림 4**에 보인 것과 같은 후지리싸이클(Fuji Recycle Co.) 공정이다. 핵심 공정은 열 및 촉매 반응탑의 2단 반응공정이며, 이때 사용되는

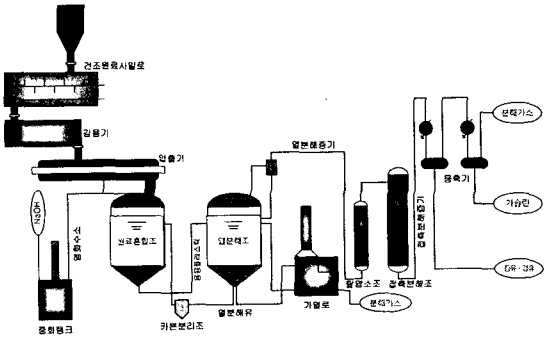

그림 4. 일본 후지리사이클사의 공정도.[6]

촉매는 Mobil에서 공급하는 ZSM-5를 사용한다. 공정은 분쇄된 폐플라스틱을 extruder를 통하여 용융조(300 ℃)로 투입하여 녹인다. 용융된 플라스틱은 관형 가열로와 기-액 분리조로 구성된 반응기시스템에서 일차 분해시킨 후 촉매반응탑을 거쳐서 이차 분해 및 개질된다. 수율은 액상오일 65%, 기체상 탄화수소 15% 그리고 나머지는 잔사로 배출되며 오일은 가솔린 50%, 등유 25% 그리고 경유 25% 정도이다.[6]

도오유화(道央油化)센터에 세워진 플랜트는 (주)구보타(Kubota Corp.)에서 개발한 공정으로서 1999년 말에 건설이 완료되었다. 본 센터는 생활계 폐플라스틱을 유화시키는 공정으로서 Hokkaido의 Mikasa 시에 위치해 있다. 처리용량은 6,000톤/년 규모이며 PET를 제외한 혼합 폐플라스틱을 처리할 수 있도록 설계되어 있다. 공정은 크게 전처리 공정과 분해반응 공정으로 구성되었다. 전처리 공

정에서는 원료를 2차례 분쇄 (1차 : 150 mm, 2차 : 25 mm)하여 금속, 돌, 모래, 알루미늄 등과 같은 불순물을 분리하여 펠렛 (3.0×8.0 mm) 형태로 가공한다. 가공된 펠렛은 용융조 (300 ℃)에서 용융시킨 후 열분해 및 촉매분해 (ZSM-5)의 2단 공정에 의하여 연료유가 생산된다. 열분해조는 혼합반응기와 가열로로 구성되어 있으며, 혼합반응기 하부로 잔사를 배출시킬 수 있도록 되어 있다. 그러나 실제 운전 시 열분해 반응기 시스템의 각 파이프라인에서 코우크 누적에 따른 가동 중단 문제가 야기되고 있는 것으로 알려지고 있다.[9]

일본에서 개발된 공정 중 가장 관심을 불러 모았던 공정은 일본 이화학연구소에서 개발된 구라다 공정이다. 이 공정은 발명가인 Kurata (倉田)에 의해 개발된 것으로서 2단 열분해 반응기를 채택하였으며, 대상폐기물은 PE, PP, PS, FRP, PET, ABS, nylon, 합성고무 등 거의 제한을 두지 않고 있다. 구라다 공정은 100 L 용량의 2조의 회분식 탱크 반응기로 제 1 반응조는 용해조로, 제 2 반응조는 금속 촉매 반응조로 구성된다. 플라스틱은 150~160 ℃에서 용해되며 용해된 플라스틱과 반응촉진제 그리고 희석제인 재생유는 제 2 반응조에서 온도 250~270 ℃ 하에서 반응이 완결되어 응축기로부터 회수된다.[3] USS는 구라다 공정을 상용화, 시판하는 회사로서 대상폐기물은 역시 구라다 공정과 같으며 금속촉매에 관해서는 Al, Ni, Cu로 구성된 다공판으로 알려져 있다. USS 공정은 후지 리사이클(주) 공정에 비해 설비의 제조원가가 저렴하고 정비와 유지가 보다 용이하다고 알려져 있으나 현재까지 플랜트 보급은 알려진 바 없다.

5.2 독일 현황

독일에서의 폐플라스틱의 열분해 공정 개발 사례들을 BASF 공정을 비롯하여 10여 건이 조사되었으며, **표 5**에 정리하였다.[10] 독일의 경우는 일본과는 달리 몇 가지 점에서 차이를 볼 수 있다. 열분해 반응기에 쓰인 방식들이 Rotary Kiln, Fluidized Bed, Stirred Tank Reactor, Tubular Reactor 등으로 다양하고, 원료도 폐플라스틱, 폐타이어 등을 대상으로 하였다. 생산제품은 오일, 가스, 석유화학원료 등으로 다양한 제품을 목적으로 하였다.

현재는 열분해 공정에 대한 기술개발이나 상업화가 더 이상 추진되지 않고 있는데, 그 원인은 2005년도까지 매립처리가 가능하고 상당부분의 폐플라스틱이 물질재활용으로 쓰이므로 대량의 원료

표 5. 독일의 열분해 공정 개발 사례[10]

Process Name	Process	Product	Capacity, Site
DBA-Process(BKMI)	Rotary Kiln 450 - 500 ℃	Energy	6 t/h, Gunzburg
KWU-Process	Rotary Kiln 450 - 500 ℃	Energy	3 t/h, Ulm
Otto Noell Process	Rotary Kiln 650 - 700 ℃	Oil, Gas	6 t/h, Salzgitter
Energas Process	Rotary Kiln 650 - 750 ℃	Energy	150 kg/h, Gladbeck
BP Chemical Process	Fluidized Bed 700-900 ℃	Oil, Gas	Grangemouth
BASF Process	Stirred Tank & Tubular Reactor	Oil, Chemical	18,000 t/h, Ludwigschafen
Botrop Process	Hydrogernating Process	Oil	Botrop

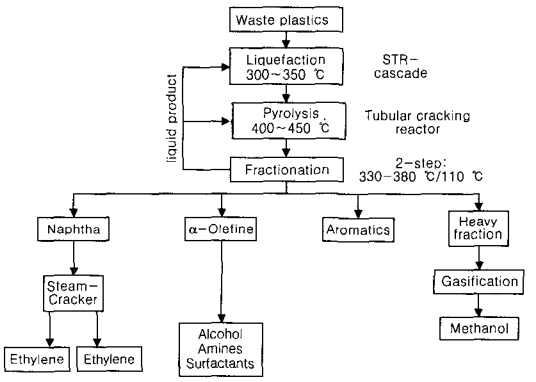

그림 5. 독일 BASF 공정의 Block Diagram.[11]

확보가 어렵기 때문이다. 또한 많은 공정들이 경제성이 부족한 것도 큰 원인의 하나로 알려져 있다. 독일에서 개발되어 상용규모 플랜트까지 건설되었던 BASF 공정을 소개하면 다음과 같다.

독일의 BASF 사에서 개발한 열분해 공정은 다단 용융조 (300~350 ℃)와 Tubular Type 반응기 (400~450 ℃)로 구성된 공정으로서 촉매를 사용하지 않는 것을 특징으로 한다. 또한 열분해 오일을 증류하여 납사, α-olefine, aromatics 등의 석유화학원료를 생산하는데 목적을 두고 개발되었다. 공정 기술은 자세히 공개하지 않고 있으며, **그림 5**와 같은 개략적인 공정도만이 알려져 있다. 독일 Ludwigschafen에 건설되었던 플랜트는 최대 18,000톤/년 규모로서 장기간의 가동을 실시하여 상업적으로 기술의 신뢰성 및 안전성이 입증되었다. 이 플랜트에 사용된 원료는 포장폐기물의 폐플라스틱을 수집, 가공하여 공급하는 DSD로부터 Pellet

화된 원료를 공급받았으며, 1994년 봄부터 1996년 가을(30개월)까지 DSD에서 공급한 혼합 폐플라스틱을 대상으로 15,000톤/년 규모로 성공적으로 가동하였다. 그 후 경제성을 감안한 최소 규모인 150,000톤/년 상용플랜트를 건설할 계획이었으나 DSD로부터 원료를 공급받는 것이 불가능하여 본 사업을 중단한 것으로 알려졌다.[11]

5.3 국내의 기술개발 및 상업화 현황

국내의 열분해 기술개발은 90년대 초 자동차용 폐윤활유와 폐타이어를 대상으로 시작되었고, 폐플라스틱에 대해서는 기초 연구가 실시된 정도였으며, 90년대 후반에 들어 폐플라스틱에 의한 환경문제의 대두와 재자원화의 필요성이 인식되면서 폐플라스틱의 열분해 유화를 위한 기술개발과 사업을 하고자 하는 기업들이 설립되기 시작하였다.

폐플라스틱의 유화에 대한 기술개발은 LG화학(주)의 유동층 열분해 반응공정 개발, KIER의 폐유-폐플라스틱 복합 열분해 공정개발 및 촉매를 사용하는 열분해 공정 개발 등을 사례로 들 수 있고, 본격적인 상용 플랜트 기술개발은 2000년부터 한국에너지기술연구원에서 과학기술부의 21C 프론티어 연구개발사업으로 상용플랜트 개발이 착수되었다.

LG화학(주)는 독일의 Hamburg 대학에서 개발한 유동층 열분해 기술을 도입하여 상용 플랜트 개발을 시도하였었으나 낮은 오일 수율, 운전의 난이성 및 낮은 경제성 등의 이유로 사업화를 중단하였다. 폐플라스틱을 폐유와 함께 처리하는 열분해 기술은 반응기 코킹문제와 폐유 확보의 어려움 등으로 개발이 중단되었다.

프론티어 연구개발사업으로 추진되는 상용플랜트 개발 연구는 bench scale 규모의 연구를 완료하고, 현재 연간 360톤 처리 규모의 Pilot Plant 개발을 진행하고 있다. 또한 산업자원부의 대체에너지 사업으로 (주)리엔텍에서 중질유 분해공정에서 사용하는 FCC 촉매를 이용하는 열분해 공정의 개발이 진행되고 있으며, 촉매, 반응 등의 관련 핵심 기술의 개발도 진행되고 있다.[12]

국내에서는 1990년 후반 이후로 약 20여 개의 중소기업들이 폐플라스틱 열분해 관련 사업을 추진하여 왔다. 이들은 국내에서 자체적으로 개발한 기술도 있지만 대부분 중국, 일본, 유럽 등으로 도입된 기술들을 바탕으로 하고 있다. 그러나 도입된 기술이 대부분 저급 기술로서 국내 실정에 맞지 않거나, 실증되지 않은 기술들이 대부분이어서 보급이 원활히 이루어지지 않고 있다.

국내에는 1,000~6,000톤/년 규모의 플랜트들이 약 10기가 건설된 바 있으나 대부분 상업적 가동을 목적으로 하지 않고 단지 시범적으로 운영하는 것을 목적으로 한 것들이어서 아직 폐플라스틱 유화 기술이 정착되지 못했다고 볼 수 있다. 그러나 현재 상용플랜트의 개발이 원만히 추진되고 있고 정부에서도 폐플라스틱의 처리 및 재활용을 위한 기술로서 높이 평가하고 있기 때문에 곧 상업화가 가시화될 것으로 전망하고 있다.

6. 유화기술의 향후 과제와 전망

국내의 2000년도 폐플라스틱 발생량은 약 340만톤으로 집계되었으며, 2010년에는 약 800만톤 정도의 폐플라스틱이 발생될 것으로 추정되고 있다. 이들을 유화기술로 처리할 경우, 유화기술 시장의 규모와 그에 따른 고용창출, 대체에너지 보급의 확대에 따른 원유 수입대체 효과 등은 매우 크다.

독일이나 일본의 경우 포장 용기류 플라스틱 폐기물의 재활용 제도를 시행하여 큰 성과를 거두고 있고, 국내에서도 생산자 책임재활용제도(EPR)의 법률이 제정되어 2003년도부터 시행하도록 되어 있다.[13]

폐플라스틱 열분해 유화기술이 정착되기 위해서는 기술의 확립은 물론 폐플라스틱의 수집 운반 체제가 수립되어야 하고, 적정한 처리비의 지원제도가 마련되어야 할 것이다.[14-16] 이러한 점에서 생산자 책임 재활용제도의 시행으로 폐플라스틱의 재활용 기술이 향후 매우 발전적인 방향을 나갈 것으로 전망된다. 또한 폐플라스틱의 처리문제는 국내에 한정된 것이 아니라 모든 국가에서 겪고 있는 문제이기 때문에 관련 기술의 해외진출도 활발히 이루어질 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

1. 전국 폐기물 발생 및 처리현황, 환경부 (1997~2000).
2. Charles P. Rader etc., "Plastics, Rubber, and Paper Recycling", ACS Symposium Series 609 (1994).
3. 김동찬 등, "폐기물의 에너지화 기술개발 연구(II)",

한국에너지기술연구원 보고서 KIER-982218, 과학기술부 (1998).
4. 산업폐기물재활용기술개발사업단, "산업폐기물 재활용 기술개발사업 제1회 Workshop", Proceedings (2000).
5. 한국에너지기술연구원 내부 세미나 자료.
6. 村田勝英, *化學工學*, **61**(7), 510 (1997).
7. 윤왕래, "폐플라스틱의 재활용 기술개발 동향", ETIS 분석지 No. 2, 한국에너지기술연구원 (1997).
8. 신대현, "최신 선진재활용기술 - 폐플라스틱 유화", RECYCLE 21 No. 2, 산업폐기물재활용기술개발사업단 (2001).
9. (주)한국로이코 출장보고서 자료 (2001).
10. Gerald D. Andrews, "Emerging Techno- logies in Plastics Recycling", ACS Symposium Series 513 (1991).
11. G. Mackey, "A eview of advanced recycling technology", ACS Symposium Series 609 (1994).
12. 구재삭, "폐플라스틱 유화사업", 폐기물에너지화 기술 세미나 자료, 폐기물연구회 (2002).
13. 환경부, "자원의 절약과 재활용촉진에 관한 법률 제 6653호", 관보 제15019호 (2002).
14. 大阪市立工業研究院, "最新 프라스틱 技術" (1998).
15. 김혜태 등, "혼합 폐플라스틱 발생실태 및 재활용 기술 현황에 관한 조사 연구", 한국자원재생공사 보고서 (1996).
16. 待鳥秀樹, *資源環境對策*, **33**(2), 173 (1997).