

## LG그룹의 청정기술 사례 (폐 플라스틱의 열분해 기술)

최 정 욱 박사

LG 기술원 화학공정 연구소

### 1. 서 론

#### 1.1 폐플라스틱의 Recycle

산업활동의 급격한 증가와 함께 플라스틱은 이제 우리의 사회생활에 깊게 연관되어 있으며, 플라스틱 없이는 산업활동이 이루어질 수 없을 만큼 광범위하게 사용되고 있다. 우리나라의 경우 93년 현재 전체 플라스틱 생산량의 3,518,000톤에 달하고 있으며 국내 총 소비량에 있어서도 국민 1인당 약 70kg에 이르는 것으로 추정되고 있다. 따라서 우리나라에서 발생되는 플라스틱 폐기물도 일반계 및 산업계 폐기물을 합하여 연간 200만톤에 달하고 있으며, 최근 10년간의 통계로 볼때 년 12% 이상 증가하고 있는 추세에 있다. 이러한 플라스틱 산업의 비약적인 발전과 함께 폐기되는 폐플라스틱은 현재 대부분이 매립 또는 일부 소각에 의해 처리되고 있다. 그러나 플라스틱은 매립시 썩지 않으며, 매립지의 부족, 토양오염 또는 침출수 등으로 환경오염의 원인이 되며, 소각처리의 경우 배출되는 유해가스에 의해 2차 대기오염을 유발 하는 등 심각한 사회 문제화 되어 있다. 따라서, 플라스틱 폐기물의 처리방법으로서 Material Recycle에 의한 재 자원화, Thermal Recycle에 의한 Energy 회수, 활용 및 Chemical Recycle에 의한 열분해에 의한 Oil 회수 등의 기술이 연구되고 있으며, 일부 상용화 단계에 있다.

Material Recycle은 주로 열가소성 수지를 대상으로 단순재생과 복합재생으로 나누어 볼 수 있으며, 단순재생은 단일종의 비교적 양질의 폐플라스틱을 대상으로 사용하는 것이며, 복합재생은 비교적 품질이 낮은 용도로서 폐플라스틱 혼합물을 처리 사용하는 것이다. 그러나 이러한 처리방법은 폐기물이 다양하며

또한 혼합물 상태로 배출됨으로서, 수집하는데 한계가 있으며, 재생에 의해 재사용된 후에도 다시 폐기물로 되기 때문에 궁극적인 처리방법이 못된다. 플라스틱은 연소시 높은 발열량을 가지고 있으므로, 플라스틱을 소각함으로써 에너지를 회수하는 방법이 Energy Recycle이다. 표 1. 은 일반적인 플라스틱이 갖는 발열량 및 분해 온도를 나타낸다.

폐플라스틱을 연소화하여 연소에너지를 증기나 전력으로 이용하는 기술이 세계적으로 개발되어 이용되고 있다. 일본의 경우 도시 쓰레기의 약 73%가 소각 처리되며, 소각에 의한 에너지 회수로서 발전 등에도 이용되고 있다. 그러나 폐플라스틱을 소각할 경우 고열 발생에 의한 소각로의 부식이나, 소각로 벽에 용융, 점착되는 문제 및 소각에 의해 발생하는 유해가스의 제거기술, 에너지 회수기술 등이 매우 중요시된다. 유럽, 미국등의 나라에서는 폐플라스틱의 종합적인 처리대책으로서 소각에 의한 에너지 회수방법을 포함하고 있으나, dioxine 발생등 환경측면에서 기존 소각로 설비의 운전 동결, 신설 중지 등을 요구하고 있다. 90년대에 이르러 환경문제에 대한 관심이 고조되면서 폐플라스틱을 재활용 또는 안전하게 처리하기 위한 움직임이 독일을 비롯한 유럽, 일본 등에서 Recycle법 등과 같이 의무적으로수거 및 재활용 할것을 법제화 하고 있다.

독일의 경우 전체 포장 플라스틱 폐기물의 64%를 제조, 판매업자가 수거 재활용 하도록 법규화하고 있으며 이에 따라 1995년 현재 약 50만톤의 플라스틱 폐기물이 재활용 된 것으로 나타나 있다. 따라서, 본고에서는 날로 집중하는 폐플라스틱의 처리문제를 해결하기 위하여 Chemical Recycle의 한 방법으로 볼 수 있는 폐플라스틱을 열분해하여 Oil 및 gas로 재자원화 하는 기술에 대하여 소개하고자 한다. 폐플라스틱의 열분해에 의한 Oil화 기술은 선진국에서 오래전

표 1. 플라스틱의 연소특성

구분	발화점 (°C)	분해온도 (°C)	발열량 (kcal/kg)
PAN	340	250-280	8,300
PET	390	285-305	5,500
HDPE	340	335-450	11,110
PP	375	328-410	11,064
PS	350	285-440	9,620
AS	366	250-280	8,600
Polycarbonate	467	420-620	7,290
Polyamide	390	310-380	7,370
PVC	390	200 -300	4,500
나무 및 종이	230	140-240	4,600

부터 연구를 수행하여 오고 있으며, 상용화 단계에 이르고 있는 기술로서 유해가스 발생에 의한 2차 환경오염이 없으며, 생성된 Oil을 연료유나 화학원료로 재사용할 수 있다는 이점을 가지고 있다.

보편화 될 것으로 전망된다. 우리나라에서 발생하는 폐플라스틱은 그림 1. 과 같이 대부분 열가소성 수로 구성되어 있다.

## 2. 폐플라스틱 열분해

### 2.1 폐플라스틱 열분해 기술의 배경

열분해는 공기가 차단된 환원성 분위기 하에서 유기물질을 열을 가하여 물질을 구성하고 있는 고분자의 결합구조를 절단하여, 저분자의 물질로 분해하는 반응을 말하며, 열분해에 의해 생성되는 물질은 주로 가스, Oil 또는 Cokes와 같은 물질로 전환된다. 이러한 폐플라스틱의 열분해에 의한 Oil회수는 70년대 석유 쇼크에 의해 석유값이 치솟자 많은 연구가 수행되었으나 80년대 이르러 석유가격의 하락으로 경제성 문제로 지연되었다. 그러나 90년대에 들어오면서, 폐플라스틱의 양이 급격히 증가하면서 매립지의 부족 등 환경문제로 이슈화 하면서, 이를 보다 안전하고, 환경오염이 없는 방법으로 처리하고자 하는 기술 개발이 요구되어 현재 열분해 기술은 많은 연구가 수행중이며 향후 폐기물 처리를 위한 환경기술로서

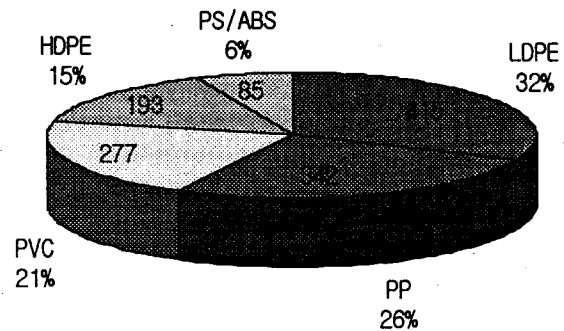


그림 1. 원료별 폐플라스틱 발생량(단위 1000t) 자료 : 상공부 1993

### 2.2 열분해 공정기술

열분해 공정은 보통 공기 또는 산소가 차단된 상태에서 열을 가하여 고분자 물질인 플라스틱을 저분

자화 하는 기술로서, 일반적으로 소각에 의해 발생되는 연소가스에 비해, 열분해 가스는 5-20% 정도로 줄일 수 있으며 생성되는 Oil 및 Gas는 연료유 또는 석유화학 원료로, 재자원화 할 수 있다는 장점이 있다. 회수된 가스는 연료로 재사용하여 공정에 필요한 열을 자체 공급하며, 잉여가스는 에너지원으로 회수한다. 폐플라스틱을 열분해하여 저분자화하는 공정 기술을 일반적으로 그림 2.와 같은 공정으로 구성된다.

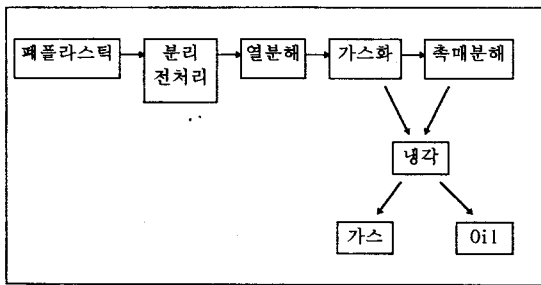


그림 2. 열분해 Oil화의 공정

이러한 열분해 기술은 크게 다음과 같이 4가지로 나누어 볼 수 있다.

1) 축매 열분해

400~500℃의 온도에서 축매를 이용하여 저분자 물질로 크래킹 하는 방법으로 대표적인 공정으로 일본의 Fuji Recycle과 같은 공정이 있다.

2) 가스화 공정

산소와 증기의 존재하에서 900~1400℃ 정도에서, 압력 0~60bar 에서 열분해 하여 일산화탄소와 수소의 합성가스를 회수하고자 하는 공정으로 SHELL사에서 연구중에 있다.

3) 수소화 공정

산소가 차단된 상태에서 400~500℃, 압력 200~400bar 하에서 열분해 된 분해물질을 수소화 크래킹 하는 공정으로 독일의 VEBA 사에서 40,000 t/y 상용화 공장을 가동중에 있다.

4) Pyrolysis

이 열분해 공정은 유동층 반응기를 이용하여 혼합

폐플라스틱 또는 페타이어를 열분해하는 공정으로서, 유동층은 반응장치내의 열분해 매질로서, 모래를 마치 유체와 같이 유동화 시킨 상태에서 폐플라스틱을 열분해하는 기술로서, 독일의 함부르크 대학에서 오래전부터 수행하여 오고 있으며, 최근 영국의 BP사는 유럽의 Enichem, Petrofina, DSM, Atochem사 등과 Consortium을 구성하여 Pilot를 건설한 것을 목표로 하고 있다. 이 공정에서는 Naptha Craker에 투입하여, 폐기물 처리와 동시에 석유화학 자원으로 재자원화하고자 하는 목표를 가지고 있다.

폐플라스틱의 Recycle은 무엇보다도 일정하게 수거, 회수 할 수 있는 System이 선행되어야 하는 만큼 일반 쓰레기에 섞여 있는 Plastic을 분별한다는 것은 현실적으로 많은 어려움과 비용면에서도 거의 불가능하므로 향후 기술개발의 방향은 선진기술을 개발하고 있는 선진국의 예를 볼 때 포장 재료 분야에서 주로 사용되는 PE, PP, PS 등의 혼합 폐플라스틱을 중심으로 열분해에 의한 Oil이나 석유화학 원료로 회수하는 방향으로 기술개발이 진행될 것으로 전망된다. 혼합 폐플라스틱을 처리하여 Oil이나 연료 Gas화 하는 공정이 대량으로 폐기물을 처리할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 가장 주목을 받고 있다. 향후 포장 폐기물을 중심으로 회수 System을 구축하고 이러한 공정을 통해 폐플라스틱을 처리하는 것이 세계적인 추세이며, 연구개발이 집중적으로 수행될 것으로 전망된다.

열분해를 결정짓는 주요 변수로서는 열분해 온도와 체류시간으로 볼 수 있으며, 따라서 다음과 같은 열분해 특성을 갖는다.

- ◆ 체류시간이 20분이상이고, 열분해 온도가 250-450℃ 이면 주로 알리파틱(직쇄구조) 계열의 분해 생성물이 생성된다.
- ◆ 비교적 체류시간이 길고 고온(>500℃)에서는 활성탄과 같은 물질이 주로 생성된다.
- ◆ 체류시간이 짧고(<60초) 열분해 온도가 비교적 낮은 경우(400-600℃)에스 가스와 액체 생성물을 주로 얻게 된다.
- ◆ 체류시간이 짧고 온도가 600℃ 이상일 경우에는 아로마틱 성분(환상구조)이 많이 생성된다.
- ◆ 체류시간이 길고 열분해 반응시, 수소화 조건(30-50bar)하에서는 수소화 크래킹에 의해 주로 알리파틱 계열의 Oil이 생성된다.

플라스틱을 열분해하여 Oil을 얻는 기술은 현재 Pilot 단계에서 일부 시범공장에 이르기까지 많은 연구가 수행되어 오고 있다.

2.3 열분해 생성물질

플라스틱 열분해 온도는 종류에 따라서 약 200℃ 부터 분해가 일어난다. PE의 경우 열분해는 290℃ 부근에서 시작하여 370℃까지 Wax상의 물질이 생성되며, 이 온도에서 가스는 생성되지 않는다. 그러나 400℃ 이상이 되면 분해가 급격히 진행되어 다량의 가스와 함께 액상의 물질을 생성하게 된다. 이러한 특징은 플라스틱의 종류에 따라 분해온도 및 생성물도 다른 분포를 갖게 된다. 대표적인 폐플라스틱으로서 PP, PS, PVC 등의 열분해 특성을 DTA-TG 측정 결과로서 그림 3. 에 나타내었다.

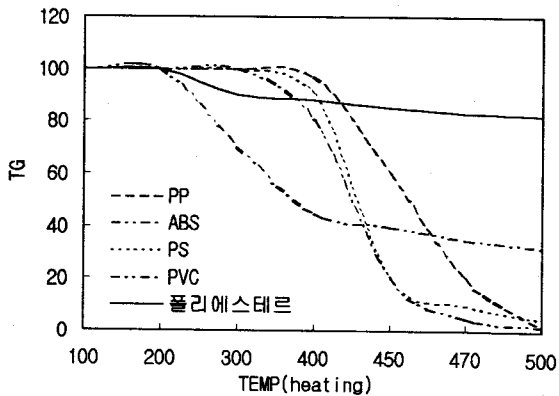


그림 3. 플라스틱의 열분해 특성

PP의 경우 420℃에서 분해가 시작되며 480℃ 부근에서 완전히 분해가 일어난다. PS는 해 중합형 Polymer로서 400℃ 부근에서 급격히 전량 분해가 일어나고 모노머가 생성되므로 가스의 발생은 적다. ABS의 경우 PS와 유사한 분해 특성을 가지며, 일부 잔류물을 생성한다. PVC의 경우 250℃ 부근에서 탈 염소가 일어나며 450℃에서 주쇄구조가 분해되며 다량의 잔류물이 남는다. 이러한 대부분의 열가소성 수지는 500℃ 부근에서 대부분이 분해되어 가스와 액상의 물질을 생성한다.

2.4 Pyrolysis Pilot Plant

현재 세계적으로 개발되고 있는 폐플라스틱의 열분해 공정은 각 개발회사의 공정 환경이나 처리 목적등에 의해 상이한 공정기술로 개발되고 있으며, 가장 경제성 있는 공정을 확보하기 위하여 상용화를 위한 개발을 서두르고 있다. 당 연구소에서도 우리나라의 폐플라스틱 처리문제의 심각함을 인식하고 이를 처리하기 위한 공정개발 연구를 진행하여 오고 있다. 일반 혼합 폐플라스틱을 유동층 열분해 공정을 이용하여 연료가스와 Oil을 생산하는 Pilot Plant를 현재 건설하여 시험 가동중에 있다. 본 열분해 Pilot는 폐기물을 연속적으로 처리하여 Oil과 연료가스를 회수하여 150t/년 처리규모로 설계되어 졌다. 그림 4. 는 당 연구소에 개발 설치되어 시험 가동중인 Pilot Plant의 개략적인 공정 흐름을 나타낸다. 플라스틱은 혼합되어 있는 폐기물로서 주로 PE/PP/PS의 혼합물로서 PVC의 함량은 원료 물질 중 분리하여 5% 이하가 되도록 한다. PVC의 경우 HCl 가스의 발생으로 장치의 부식 등 염소가스에 의한 처리문제가 있다.

유동층 열분해 공정은 크게 폐플라스틱을 유동층 반응기에 연속적으로 투입하여 열분해하는 반응기와 열분해에 의해 발생된 열분해 가스를 응축하여 비응축성 가스와 Oil로 분리하는 냉각분리장치, 비응축성 가스를 압축하여 반응기의 유동화가스를 순환시키는 가스순환장치로 크게 나누어 볼 수 있다. 먼저 혼합 폐플라스틱을 3-7 mm 크기로 분쇄하여 Screw Feeder를 통하여 반응기의 내부에 연속적으로 공급할 수 있도록 Silo에 저장한다. 반응기의 내부는 모래가 채워져 있으며, 열분해에 필요한 열은 Heat tube를 설치하고, 열분해 가스를 연소기켜 필요한 열을 자체 공급하도록 되어있다. 반응기 내부로 투입된 폐플라스틱은 열분해하여 증기화되고 이어 Cyclone을 거쳐 Gas 세정장치를 통과한다. Cyclone에서는 열분해 되지 않는 무기물이나, 카본 등이 포집되고, 세정장치에서 일부 응축성 가스가 응축된다. 가스세정장치를 통과한 열분해가스에 포함되어 있는 잔여 응축성 가스는 두개의 저온 Quench Tower를 통과하면서 전량 응축되어 Oil tank에 수집한다. 응축이 완료된 가스는 컴프레서를 통하여 압축하여 반응기 하부로 유동화 가스로서 순환시키고 일부는 Gas tank에 수집하여 반응기 내부에 열을 공급하여 주기위해 설치되어 있는

Heat tube의 연료 가스로 공급된다.

본 공정의 특징은 공정 전체가 공기와 차단된 상태에서 열분해되므로, 일반적인 연소에 의해 발생하는 유해가스 등이 배출되지 않으며, 발생한 가스를

의해 폐플라스틱은 수거된 후에도 재활용율이 저조하며, 처리기술이 확보되어 있지 않은 관계로 야적상태에 있거나 불법 매립 등으로 인한 심각한 환경오염을 유발하고 있는 실정이다. 현재 선진 외국에서는

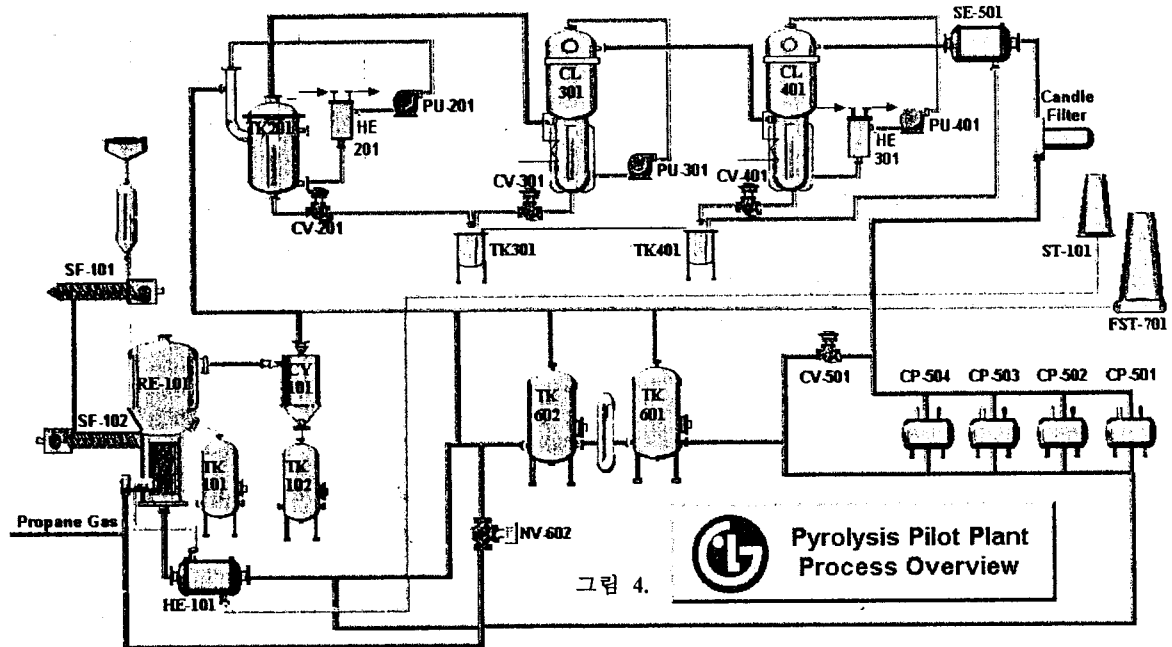


그림 4. Pyrolysis pilot plant process overview

장치내에서 자체 유동화 가스로서 순환시킨다는 점이다. Oil의 생성품과 Gas의 수율은 열분해 조건 및 공급되는 폐플라스틱의 조성에 의해 변화가 있으며, 일반적으로 Oil 생성품은 Feed에 대하여 40-60% 정도이며 90% 이상이 아로마틱 성분으로서 고품질의 제품을 얻게 된다. Gas 생성물은 35-60% 이며 주요 성분으로서 메탄, 에틸렌 등이 약 70% 차지하며 천연가스와 유사한 열량인 30-45 MJ/m<sup>3</sup>을 갖는다.

### 3. 향후 과제

우리나라의 플라스틱 산업은 선진 외국에 비해 뒤늦게 시작하였으나 70-80년대의 고도 산업 성장기를 거쳐서, 세계 5위의 플라스틱 생산국 수준으로 성장하였다. 우리나라의 현황으로 보면 폐플라스틱의 양이 해마다 급증하고 있으며, 매립지의 한계 등으로 인한 혼합 폐기물의 처리문제가 한계 상황에 이르고 있다고 볼 수 있다. 쓰레기 종량제, 분리수거 등에

플라스틱 폐기물을 향후 2000년대에 단순 소각이나, 매립 등의 처리방법을 점차 줄이고 열분해 등에 의한 에너지 회수나 재자원화 할 수 있는 공정기술 개발을 서두르고 있는 실정이다. 폐플라스틱을 열분해 공정에 의해 안전하고 2차 환경오염이 없는 처리를 통해 에너지 회수, 석유화학 원료로 재자원화 하고자 하는 연구개발 노력이 세계적인 추세이며, 다가오는 2000년대의 Green Round 등 선진 외국 환경기술의 도점시대를 대비하여 국내에서도 폐기물의 열분해 기술개발이 시급하다고 생각된다. 따라서 우리나라에서도 보다 철저한 분리수거 및 재사용 체계확립 및 이를 처리할 수 있는 기술개발이 시급한 실정이라고 생각된다.

플라스틱 폐기물은 그 자체가 상당히 큰 연소에너지 값을 갖고 있으므로, 일부 쓰레기 소각 발전 등의 기술이 개발되고 있다. 그러나 플라스틱 폐기물이 갖고 있는 원래의 에너지를 충분히 활용한다고 볼 수 없으며, 물리적인 재활용에 의한 2차, 3차적인 재활용도 결국 최종적으로는 폐기물이 되므로 적극적인 처

리방법이라고 할 수 없다. 에너지를 대부분 수입하고 있는 우리나라의 경우 폐플라스틱을 이용한 재자원화 및 에너지원으로서의 활용을 위한 기술개발은 큰 의미를 갖는다고 볼 수 있다. 따라서 열분해 기술을 Plant화 하기 위해, Pilot Plant 기술을 상업화 기술로 발전시켜 Plant화 하여야 할 것이다.