

최종보고서

페플라스틱 열분해유 처리과정과 유해물질 실태조사

김기연·김현수·안진수

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원



제 출 문

산업안전보건연구원장 귀하

본 보고서를 “폐플라스틱 열분해유 처리과정과 유해물질
실태조사”의 최종보고서로 제출합니다.

2023년 11 월

연구진

연구기관 : 서울과학기술대학교 안전공학과 산업환경위생연구실
연구책임자 : 김기연 (교수, 박사, 서울과학기술대학교 안전공학과)
공동연구원 : 김현수 (외래교수, 박사, 서울과학기술대학교 안전공학과)
공동연구원 : 안진수 (소장, 박사, 명지안전보건연구소(주))
연구보조원 : 김두영 (연구원, 박사수료, 서울과학기술대학교)
연구보조원 : 이우제 (연구원, 박사과정, 서울과학기술대학교)
연구보조원 : 안유정 (연구원, 석사과정, 서울과학기술대학교)
보조원 : 김재원 (연구원, 학사과정, 서울과학기술대학교)

요약문

- 연구기간 2023년 04월 ~ 2023년 11월
- 핵심단어 폐플라스틱 열분해, 공기시료 분석, 노출평가, 현장 실태조사
- 연구과제명 폐플라스틱 열분해유 처리과정과 유해물질 실태조사

1. 연구배경

- 폐플라스틱 열분해는 기계적 재활용이 어려웠던 혼합 페비닐 등의 폐플라스틱 처리와 석유화학 대체물질 확보, 소각 대비 온실가스 감축을 해결할 수 있는 방안으로 주목하고 있으며 환경부에서도 폐플라스틱 열분해 비율을 늘려 탄소 중립을 선도할 계획을 발표함.
- 그러나 폐플라스틱 열분해는 기존 유해물질 관련 연구가 이루어지지 않은 산업으로, 열분해유 생산 과정 중 유해물질의 발생 및 2차 생성물 등에 대한 직업적 노출 및 작업환경 등 산업 전반에 걸쳐 선제적인 노출실태 조사가 필요함.

2. 주요 연구내용

- 폐플라스틱 열분해시설 국내 상용화 공정을 운영하는 업체의 종사자 규모, 배치 및 업무 내용에 대한 생태계 조사

- 폐플라스틱 열분해 관련 국내외 문헌고찰 및 과거 작업환경측정 자료들을 검토하여 폐플라스틱 열분해 공정과 발생 가능한 유해물질 등에 대해서 파악
- 열분해 방식에 따라 근로자들의 업무 내용에는 큰 차이를 보이지 않았으며 공정 순서 역시 업체마다 큰 차이를 보이지 않았음. 조사 대상 모든 업체들이 50인 미만 소규모 사업장으로 일부 업체를 제외하면 작업환경 측정, 특수건강진단, 위험성평가 등의 안전보건관리 활동은 없었음

○ 폐플라스틱 열분해시설 상용화 업체의 공정 전반에서 발생하는 유해인자 조사

- 업체에 대해 공기사료 포집을 통한 GC/MS 정성분석, 개인 및 지역시료를 이용한 근로자 노출평가를 진행하였음
- GC/MS 정성분석 결과, 실록산(siloxane)류 물질들이 대부분을 차지하였음. 일부 업체에선 benzene, toluene 등의 물질이 검출되었음
- 개인 및 지역시료를 이용한 근로자 노출평가 결과, 유기용제류 물질들이 검출되었음. 특히 GC/MS 정성분석에서 benzene이 검출된 업체의 경우 근로자 노출평가에서도 benzene이 검출되었음. 산류 물질들의 경우 한 경우를 제외하고 불검출되었음. 개인시료로 사용한 패시브 샘플러의 경우 모든 업체에서 불검출되었음

○ 유해인자에 대한 근로자의 노출 강도 및 빈도 등 직무력 분석

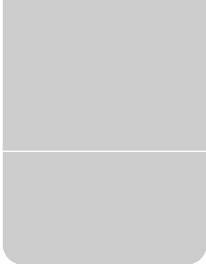
- 폐플라스틱 열분해업체 근로자들은 주로 유기용제류 물질들에 노출될 수 있으나, 작업 패턴 및 근속년수를 고려해보았을 때 장기간 고농도에 노출된 근로자는 없을 것으로 판단됨

3. 연구 활용방안

- 폐플라스틱 열분해 시설에서 작업하는 근로자들의 유해물질 노출 실태를 선제적으로 조사하여 향후 야기될 수 있는 근로자들의 재해를 예방하는 기초자료로써 활용
- 논문 게재 및 발표

4. 연락처

- 연구책임자 : 서울과학기술대학교 교수 김기연
- 연구상대역 : 산업안전보건연구원 직업건강연구실 역학조사부 과장 오종협
 - ☎ 052) 7030-874
 - E-mail zibet83@kosha.or.kr



목 차

I. 서 론	1
1. 연구배경 및 필요성	1
2. 연구목적	2
3. 연구 내용	3
1) 폐플라스틱 열분해시설 국내 상용화 공정을 운영하는 업체의 종사자 규모, 배치 및 업무 내용에 대한 생태계 조사	3
2) 폐플라스틱 열분해시설 상용화 업체의 작업장 유해인자 현장 조사	3
3) 유해인자에 대한 근로자의 노출 강도 및 빈도 등 직무력 분석	3
II. 연구방법	7
1. 실태조사 대상 사업장 선정	7
2. 작업 생태계 조사	7
3. 사업장 공기시료의 GC/MS 분석을 통한 유해인자 파악	7
4. 근로자 노출평가	8

목 차

III. 연구결과 15

1. 폐플라스틱 열분해시설 국내 상용화 공정을 운영하는 업체의 종사자 규모, 배치 및 업무 내용에 대한 생태계 조사 15

1) 폐플라스틱 열분해 관련 국내외 문헌고찰 15

2) 과거 작업환경측정 자료 검토 51

3) 폐플라스틱 열분해시설 현황 파악 53

4) 폐플라스틱 열분해시설 작업 생태계조사 55

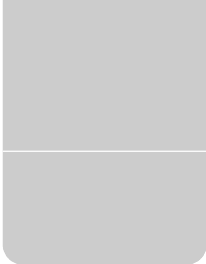
2. 폐플라스틱 열분해시설 상용화 업체의 작업장 유해인자 현장 조사 69

1) 사업장 공기시료의 GC/MS 분석을 통한 유해인자 파악 69

2) 근로자 노출평가 78

3. 유해인자에 대한 근로자의 노출 강도 및 빈도 등의 직무력 분석 85

IV. 제언 86



목 차

V. 결론	89
1. 폐플라스틱 열분해시설 국내 상용화 공정을 운영하는 업체의 종사자 규모, 배치 및 업무 내용에 대한 생태계 조사	89
2. 폐플라스틱 열분해시설 상용화 업체의 작업장 유해인자 현장 조사	89
3. 유해인자에 대한 근로자의 노출 강도 및 노출 빈도 등 직무력 분석	90
VI. 참고문헌	91

표 목차

〈표 II-1〉 GC/MS 분석조건	8
〈표 II-2〉 입자상 물질의 측정 및 분석 방법	10
〈표 II-3〉 산류 물질의 측정 및 분석 방법	10
〈표 II-4〉 유기용제류 물질의 측정 및 분석 방법	11
〈표 III-1〉 폐플라스틱 처리현황	17
〈표 III-2〉 폐플라스틱 재활용 구분	18
〈표 III-3〉 열분해 반응기 형식별 장·단점	37
〈표 III-4〉 열분해 반응기 종류별 특성 비교	40
〈표 III-5〉 폐플라스틱 열분해가스 종류	42
〈표 III-6〉 폐플라스틱 열분해가스 조성	43
〈표 III-7〉 회분식 열분해 공정의 대기오염물질 측정	48
〈표 III-8〉 회분식 열분해 공정의 PCDFs, PCDDs 측정	49
〈표 III-9〉 개별 플라스틱의 고정층 열분해에 의한 가스 조성(wt %)	50
〈표 III-10〉 플라스틱 사출공정 작업환경측정 유해인자	52
〈표 III-11〉 폐플라스틱 열분해시설 현황	54
〈표 III-12〉 폐플라스틱 열분해시설 현장 생태계조사 체크리스트	55
〈표 III-13〉 B업체 생태계조사	57
〈표 III-14〉 C업체 생태계조사	59
〈표 III-15〉 D업체 생태계조사	61
〈표 III-16〉 E업체 생태계조사	62
〈표 III-17〉 F업체 생태계조사	65

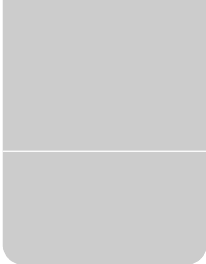


표 목차

〈표 III-18〉 GC/MS 정성분석 결과 - C업체 잔재물 처리	70
〈표 III-19〉 GC/MS 정성분석 결과 - C업체 배출구	71
〈표 III-20〉 GC/MS 정성분석 결과 - D업체 잔재물 처리	72
〈표 III-21〉 GC/MS 정성분석 결과 - D업체 배출구	73
〈표 III-22〉 GC/MS 정성분석 결과 - E업체 잔재물 처리 1	74
〈표 III-23〉 GC/MS 정성분석 결과 - E업체 잔재물 처리 2	75
〈표 III-24〉 GC/MS 정성분석 결과 - E업체 배출구	76
〈표 III-25〉 근로자 노출평가 측정 결과	80

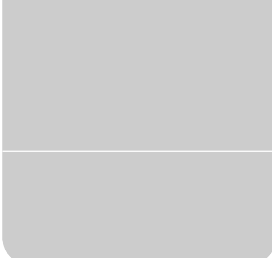


그림 목차

[그림 I-1] 연구목표 도식화	2
[그림 II-1] 공기 시료 포집	8
[그림 II-2] 근로자 노출평가용 측정 예시	9
[그림 III-1] 연간 폐플라스틱 발생량 (국내)	16
[그림 III-2] 폐플라스틱의 재활용 기술	19
[그림 III-3] 폐플라스틱 열분해 유화 공정 예	22
[그림 III-4] 폐플라스틱 열분해 유화 공정 예 (일본 후지리싸이클)	23
[그림 III-5] 폐플라스틱 열분해 유화 공정 예 (에네피아)	23
[그림 III-6] 폐플라스틱의 촉매 열분해 유화 공정 (예)	25
[그림 III-7] 폐플라스틱 열분해 반응기의 종류	26
[그림 III-8] 유동층형 열분해 반응기	29
[그림 III-9] 로터리 킬른 열분해 반응기	30
[그림 III-10] CSTR형 열분해 반응기	31
[그림 III-11] 마이크로파 열분해 반응기	33
[그림 III-12] 관형 열분해 반응기	34
[그림 III-13] 스크류 이송형 열분해 반응기	35
[그림 III-14] 플라즈마 열분해 장치	36
[그림 III-15] 화학적 재활용	44
[그림 III-16] 화학적 재활용의 종류별 특징	45
[그림 III-17] 폐플라스틱 열분해의 주요 생성물	45
[그림 III-18] 폐플라스틱 재활용 작업장에서의 TVOC 평가	47

그림 목차

[그림 Ⅲ-19] A업체 열분해시설	56
[그림 Ⅲ-20] B업체 열분해시설	58
[그림 Ⅲ-21] C업체 열분해설비	60
[그림 Ⅲ-22] D업체 열분해설비	63
[그림 Ⅲ-23] E업체 열분해설비	63
[그림 Ⅲ-24] F업체 열분해설비	64
[그림 Ⅲ-25] 폐플라스틱 열분해처리 공정 순서	67
[그림 Ⅲ-26] GC/MS 정성분석 결과 - C업체 잔재물 처리	70
[그림 Ⅲ-27] GC/MS 정성분석 결과 - C업체 배출구	71
[그림 Ⅲ-28] GC/MS 정성분석 결과 - D업체 잔재물 처리	72
[그림 Ⅲ-29] GC/MS 정성분석 결과 - D업체 배출구	73
[그림 Ⅲ-30] GC/MS 정성분석 결과 - E업체 잔재물 처리 1	74
[그림 Ⅲ-31] GC/MS 정성분석 결과 - E업체 잔재물 처리 2	75
[그림 Ⅲ-32] GC/MS 정성분석 결과 - E업체 배출구	76
[그림 Ⅲ-33] C업체 노출평가 지역시료 측정위치	78
[그림 Ⅲ-34] D업체 노출평가 지역시료 측정위치	78
[그림 Ⅲ-35] E업체 노출평가 지역시료 측정위치	79

I. 서론

.....

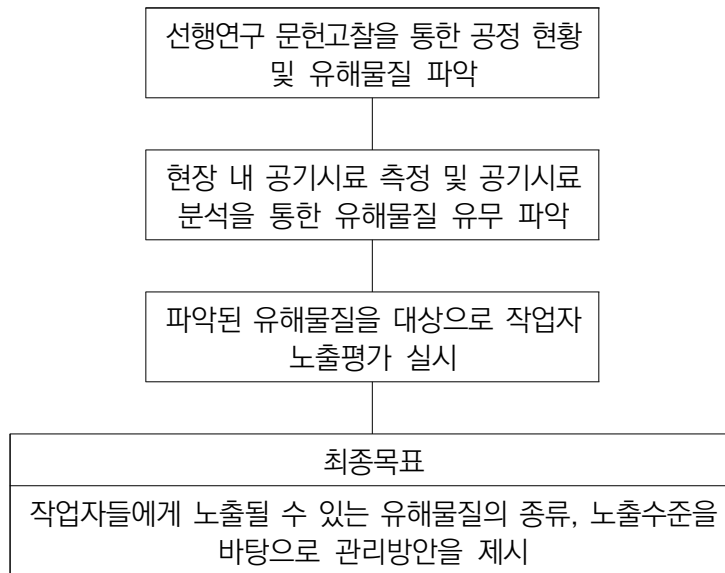
I. 서론

1. 연구배경 및 필요성

- 폐플라스틱 열분해는 기계적 재활용이 어려웠던 혼합 폐비닐 등의 폐플라스틱 처리와 석유화학 대체 물질 확보, 소각 대비 온실가스 감축을 해결할 수 있는 방안으로 주목하고 있어 전 세계적으로 화학적 재활용 시장이 확대되고 그 역할이 커질 것으로 전망.
- 환경부 폐플라스틱 열분해 비율을 현행 0.1%(2020년)에서 10%(2030년)로 높여 탄소 중립을 선도할 계획 발표.
※열분해는 화학적 재활용(Chemical Recycling, CR) 기술 중 하나로, 400°C에서 600°C 사이의 중고온 무산소 조건에서 플라스틱을 환원 분해시켜 액상의 오일을 생산하는 기술.
- 폐플라스틱을 통해 열분해유를 생산하는 새로운 산업으로 유해 질의 발생 및 2차 생성물 등에 대한 직업적 노출 및 작업환경 등 산업 전반에 걸쳐 선제적인 노출실태 조사가 필요함.
- 폐플라스틱 열분해 유화공정의 안전관리 방안에 대한 선행연구가 이루어졌으나, 보건학적 측면에서의 유해물질 및 2차 생성물질들에 대한 조사는 부족하여 추가적인 연구가 필요함(산업안전보건연구원, 2022).

2. 연구목적

- 폐플라스틱 열분해시설 운영 업체의 규모, 배치 및 업무 등의 생태계조사
- 폐플라스틱 열분해 시 발생될 수 있는 유해물질, 2차생성물질 등에 대한 조사
- 폐플라스틱 열분해유 처리과정에서 생성되는 유해물질에 대한 실태조사 및 노출평가
- 본 연구에서는 국내 폐플라스틱 열분해처리 사업장 실태 파악, 공정별 발생 가능 노출 유해인자 조사 및 노출 수준을 파악하여 관리방안을 마련하고자 함



[그림 1-1] 연구목적 도식화

3. 연구 내용

1) 폐플라스틱 열분해시설 국내 상용화 공정을 운영하는 업체의 종사자 규모, 배치 및 업무 내용에 대한 생태계 조사

- 폐플라스틱 열분해 관련 국내외 문헌고찰 및 과거 작업환경측정 자료 검토
- 폐플라스틱 열분해시설 현황 파악(한국순환자원유통지원센터에 등록된 업체들에 대해 공정 현황과 업체 규모 등을 파악)
- 6개 업체 현장 방문을 통한 작업 특성 파악

2) 폐플라스틱 열분해시설 상용화 업체의 작업장 유해인자 현장 조사

- 폐플라스틱 열분해시설 상용화 업체 3개소를 선정
- 선정된 업체 3개소를 방문하여 공기 시료를 포집, 분석하여 열분해시설 업체의 공정별 발생하는 유해인자 및 2차 생성물질 조사
- 분석 결과에 기반하여 작업환경측정을 통한 근로자 노출평가 실시

3) 유해인자에 대한 근로자의 노출 강도 및 빈도 등 직무력 분석

- 현장 평가를 수행한 유해인자들에 대해 근로자의 노출 강도 및 노출 빈도를 계산
- 유해인자들에 대한 근로자의 직무력 분석

II. 연구방법

.....

II. 연구방법

1. 실태조사 대상 사업장 선정

- 한국순환자원유통센터에 등록된 업체 및 연구진에서 별도로 조사한 사업장 총 21개 업체 중 현장 평가 협조를 수용한 6개 업체를 선정하여 실태조사를 진행
- ▶ 6개 업체 모두 생태계조사를 진행하였으며 그 중 3개 업체에 대해서는 공기시료의 GC/MS 분석을 통한 유해인자 조사 및 근로자 노출평가를 동시에 진행하였음

2. 작업 생태계 조사

- 연구진이 제작한 체크리스트 항목을 업체 대표와의 면담을 통해 조사하는 방식으로 진행함
- ▶ 또한 각 업체 열분해시설 현장을 방문하여 실제 업무 특성 및 작업 방법 등을 조사하였음

3. 사업장 공기시료의 GC/MS 분석을 통한 유해인자 파악

- 폐플라스틱 열분해시설을 방문하여, Tedlar bag을 이용하여 공정이 가동되는 중의 공기 시료를 포집하였음([그림 II-1] 참조)
- ▶ 해당 공기시료를 분석실로 운반해 GC/MS를 통해 시료 내의 유기용제류 물질을 분석하였음
- ▶ GC/MS의 상세한 분석 조건은 <표 II-1>과 같음



〈잔재물 처리 공정 중 공기시료 포집〉 〈대기 배출구에서의 공기시료 포집〉

[그림 II-1] 공기 시료 포집

〈표 II-1〉 GC/MS 분석조건

Oven	40℃ 시작, 10℃/min to 100℃, 30 min 유지
	10℃/min to 150℃, 30 min 유지
	10℃/min to 200℃, 30 min 유지
	10℃/min to 250℃, 30 min 유지
	총 141분
Capillary	200℃, He 1 mL/min, split 1/10
MS	Ion Source 200℃, Transfer line 250℃
	SCAN range 35-250 amu
	Scan rate 1075 amu/s

4. 근로자 노출평가

- 근로자 노출평가는 본래 개인시료로 이루어져야 하나 고열로 인한 작업자들의 불편함 호소, 측정 중 작업자들의 교대 및 일부 업체의 경우 작업자가 공정에 상주하지 않는 등 일반적인 개인시료로 수행하기에는 부

적합하다고 판단해 [그림 II-2]와 같이 지역시료와 패시브 샘플러를 이용해 노출평가를 진행함

- 측정 대상 물질은 선행연구 고찰, GC/MS 분석 결과와 측정 및 분석의 용이성을 고려하여 작업환경측정대상 물질을 위주로 선정하였음
- 패시브 샘플러는 흡착관을 이용한 측정보다 결과값이 부정확하지만 펌프를 이용한 개인시료와 다르게 샘플러를 착용한 근로자의 부담이 줄어들어 대체방안으로 선택하였으며, 추가로 지역시료 측정 위치에도 패시브 샘플러를 부착해 노출평가를 진행하였음



〈지역시료〉



〈개인시료(패시브 샘플러)〉

[그림 II-2] 근로자 노출평가용 측정 예시

- 지역시료 측정 항목은 총분진, 초미세먼지(PM2.5), 유기용제류 물질, 산류 물질이며 유기용제류 물질의 경우 흡착관을 이용한 측정과 보조적으로 패시브 샘플러를 이용한 개인시료 측정을 병행하였음. 또한, WBGT 측정기를 사용해 작업공간의 WBGT를 측정하였음

- ▶ WBGT를 제외한 각 측정은 폐플라스틱 열분해공정이 진행되는 중 열 분해설비 인근에 측정장비를 설치해 6시간 내외로 이루어졌음
- ▶ 입자상 물질(총분진 및 PM_{2.5})의 측정 및 분석 방법은 다음 <표 II-2>와 같음

<표 II-2> 입자상 물질의 측정 및 분석 방법

총분진	
시료	37 mm PVC 필터를 장착한 3단카세트
유량	2 L/min
분석 방법	중량법
PM _{2.5}	
시료	37 mm PVC 필터를 장착한 싸이클론
유량	2.5 L/min
분석 방법	중량법

- ▶ 유기용제류 및 산류 물질의 측정 및 분석 조건은 다음 <표 II-3, 4>와 같음

<표 II-3> 산류 물질의 측정 및 분석 방법

측정 방법	
시료	고체 흡착관(silica gel, 200/400 mg)
유량	0.2 L/min
분석 방법	
분석 기기	IC
제조사	Thermo scientific
IC 모델명	DIONOX AQUION
Pump	ECD
Flow	1.2 mL/min
Suppressor	Current 24 mA

〈표 II-4〉 유기용제류 물질의 측정 및 분석 방법

측정 방법: 흡착관	
시료	고체 흡착관(coconut charcoal, 50/100 mg)
유량	0.2 L/min
측정 방법: 패시브 샘플러	
시료	확산형 포집기
부착 위치	호흡위치 영역(목과 어깨 사이)
분석 방법	
분석 기기	GC
제조사	Shimadzu
탈착용매	CS ₂ 2 mL
Item	Analytical condition
Column	HP-INNOWAX (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
Oven temp	Initial temp (°C) : 40 Rate (°C/min) : 10~15 Final temp (°C) : 110
Injector temperature	210 °C
Detector temperature	250 °C
Detector	FID
Column flow	N ₂ 1.67 ml/min
auxiliary+column flow	N ₂ 30 ml/min
flow rate	N ₂ (40 ml/min), Air(400 ml/min),
Split vent	50 ml/min

Ⅲ. 연구결과

.....

III. 연구결과

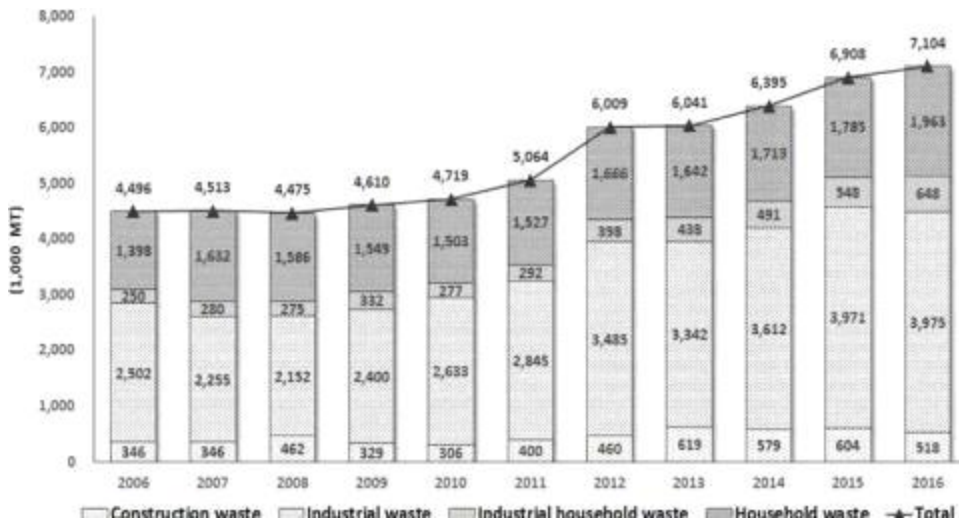
1. 폐플라스틱 열분해시설 국내 상용화 공정을 운영하는 업체의 종사자 규모, 배치 및 업무 내용에 대한 생태계 조사

1) 폐플라스틱 열분해 관련 국내외 문헌고찰

(1) 산업안전보건연구원의 선행연구보고서(산업안전보건연구원, 2022)

가) 폐플라스틱 발생 현황

- 2017년도 전국 폐기물 발생 및 처리현황에 따르면 2016년도 한국의 플라스틱 폐기물발생량은 710만 톤으로 2015년보다 약 20만 톤 늘어났으며, 2012년부터 2016년까지 5년간 연평균 약 7.2% 증가하는 것으로 나타남. 2016년 플라스틱 폐기물의 구성 비율은 사업장배출시설계폐기물이 56.0%를 차지하여 가장 큰 비중을 나타냈으며, 생활계폐기물(가정+사업장)이 36.7%, 건설폐기물 7.3%인 것으로 조사되었음. 이 중 생활계 폐기물(가정+사업장)의 발생량은 2016년 261만 톤으로 2015년 대비 11.9% 증가한 것으로 나타났으며, 가정생활폐기물은 196만 톤, 사업장생활계폐기물은 64만 톤으로 2015년 대비 각각 10.0%, 18.2% 증가하였음([그림 III-1] 참조).



[그림 III-1] 연간 페플라스틱 발생량 (국내)

나) 페플라스틱 처리 현황<표 III-1> 참조)

- 한국의 플라스틱 폐기물 재활용률은 2012년부터 2016년도까지 5년간 연평균 3.1% 증가하였으며, 특히 2016년도 플라스틱 폐기물은 2015년 대비 5.0% 증가한 431만 톤이 재활용되었고 242만 톤은 소각, 36만 톤은 매립의 방법으로 처리되었음. 매년 플라스틱제품의 생산량이 증가함에 따라 폐기물 처리량도 증가하였으며, 재활용처리량은 2011 ~ 2015년까지 5년간 9.3% 증가하였음(김형욱 등, 2018; 김효준, 2020). 반면 같은 기간 동안 매립으로 처리된 비율은 0.7% 감소한 것으로 나타나 플라스틱 처리방법 중 재활용 비율은 증가하고 소각과 매립은 감소 추세를 보이는 것으로 확인되었음(김형욱 등, 2018).
- 매립으로 처리하는 비율은 최근 5년간 0.7% 감소하여 2016년에 36만 톤이 매립으로 처리되었으나, 소각처리량은 5년 평균 236만 톤으로 여전히 높은 수준을 유지하고 있는 것으로 파악되었음. 2016년 기준 재활용량은 약 432만 톤으로 발생량 중 60%가 재활용으로 처리되었음. 또한, 2006 ~ 2015년까지의 한국의 1인당 페플라스틱 발생량 및 재활용량의 경우 1인당 사용량이 증가함에 따라 재활용량 또한 꾸준히 증가하

여 2016년 1인당 131.2 kg의 폐플라스틱이 발생하였으며, 재활용률은 2007년부터 지속적으로 증가하여 2010년을 기점으로 평균 50%대로 진입하였고 2016년을 기준으로 60.8%로 나타남(김형욱 등, 2018).

〈표 Ⅲ-1〉 폐플라스틱 처리현황

연도	소각	매립	재활용
2007	2,096	512	1,904
2008	1,856	443	2,176
2009	1,905	410	2,294
2010	1,789	394	2,535
2011	2,065	358	2,641
2012	2,405	337	3,265
2013	2,297	371	3,372
2014	2,242	323	3,829
2015	2,445	346	4,113
2016	2,421	365	4,319

단위: 천톤

다) 폐플라스틱 재활용 기술

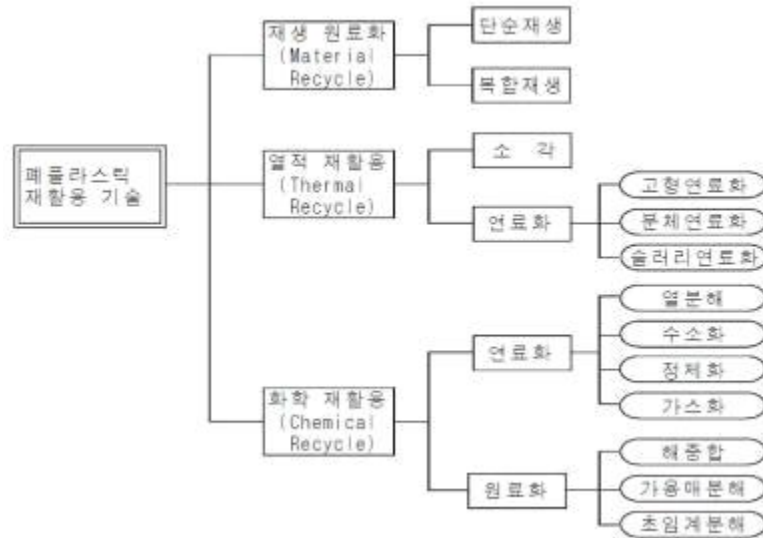
- 현재 가장 많이 사용되고 있고, 그 폐기물 발생량 또한 많아 문제가 되고 있는 플라스틱은 크게 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리염화비닐(polyvinylchloride, PVC), 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (polyethylene terephthalate, PET), 폴리스티렌(polystyrene, PS)으로 구분 할 수 있음(Grigore 등, 2017). 이러한 플라스틱의 재활용 기술은 〈표 Ⅲ-2〉, [그림 Ⅲ-2]과 같이 분류, 분쇄, 용융하여 원료로 재활용하는 물질 재활용(원료화)(Material recycle), 소각하여 폐플라스틱이 가지고 있는 열에너지를 회수하는 열적 재활용 (Thermal recycle or Energy recycle), 화학적 처리를 통하여 원료물질이나 액체 및 고체연료로 전환시키는 화학적 재활용

(Chemical recycle)의 3가지로 크게 분류할 수 있음(신대현 등, 2006).¹⁾

〈표 III-2〉 폐플라스틱 재활용 구분

구분	기술명	세부 내용
물질 재활용	Primary Recycling	새 원료와 동일한 용도로 활용
	Secondary Recycling	저급 연료로서 저가품 생산에 활용
화학적 활용	Solvolysis	용매를 사용한 화학적 분해로 원료 생산
	Hydrogenation	수소 첨가반응에 의한 화학적 분해로 화학원료 생산
	Pyrolysis	가열에 의한 열적(촉매) 분해에 의해 석유화학 원료 또는 연료 생산
	Gasification	공기, 수증기 등의 첨가반응에 의한 화학적 분해로 합성가스 생산
	Polymer dissolution	선택성을 갖는 용매에 의한 원료 생산
열적 재활용	Incineration	직접 연소에 의한 감량화 및 열회수
	RDF Technology	전처리 선별 후 성형에 의한 고체연료 생산

1) [출처: 신대현 등(2006, “고분자 폐기물의 연속식 열분해 유화 기술 개발”)의 한국에너지기술 연구원 연구보고서에서 재인용]



[그림 III-2] 폐플라스틱의 재활용 기술

(i) 물질 재활용(원료화)

- 일반적으로 열가소성 플라스틱을 주된 대상으로 하고 있는 물질 재활용(Material recycle)은 단순재생(Primary recycle)과 복합재생(Secondary recycle)으로 구분할 수 있음. 단순재생이란 “수집한 폐플라스틱을 선별, 파쇄, 세척 과정을 통하여 재생 가공한 후에 다시 성형 재료로서 사용하는 것을 의미” 하며, 주로 단일 종류의 비교적 양호한 성질을 가진 폐플라스틱에 제한적으로 적용되는 기술임. 복합재생은 “단순 재생되지 않는 저품질의 폐플라스틱을 저급의 성형제품으로 재생 사용하는 것을 의미”하며, 플라스틱 혼합물을 그대로 처리하여 사용함(신대현 등, 2006).
- 물질 재활용 기술은 다양한 종류의 폐플라스틱이 혼합물 상태로 배출되기 때문에 수집하는데 한계가 있으며, 여러 종류가 화합된 폐플라스틱의 경우 상 분리로 인하여 물성이 원래 플라스틱 자체의 물성보다 떨어지고, 또한 재생 방법의 의해 재사용된 후에도 다시 폐플라스틱으로 배출되기 때문에 궁극적인 처리방법이라고 보기 어려움(신대현 등, 2006).

(ii) 열적 재활용

- 폐플라스틱은 8,000 ~ 10,000 kcal/kg의 높은 발열량을 가지고 있으므로, 폐플라스틱을 소각함으로써 에너지를 회수하는 방법이 열적 재활용 방법임. 이 방법은 폐플라스틱을 분리하거나 분쇄하여 그대로 소각시키는 기술과 고형연료, 분체연료, 슬러리 연료 등으로 가공하여 소각하는 기술로 구분할 수 있음(신대현 등, 2006).
- 폐플라스틱을 소각하여 에너지를 회수하면 폐기물 부피를 상당히 줄일 수 있음. 또한, 회수된 에너지에 해당하는 연료의 사용량을 감소시킬 수 있다는 경제적인 장점이 있음. 그러나 이 방법은 소각처리 시 배출되는 유해가스가 2차 오염을 유발하는 심각한 사회적 문제점을 가지고 있음.
- 따라서 미국, 유럽, 일본 등의 선진국을 비롯한 대부분의 국가에서는 폐플라스틱의 처리 및 재활용에 대한 종합적인 대처 방안으로써 소각에 의한 에너지 회수 기술을 포함시키고 있음. 그러나 환경보호 차원에서 기존 소각설비의 운전을 동결하거나 소각설비의 신설과 증설을 억제하려고 하는 움직임이 세계적인 추세가 되고 있는 상황임(신대현 등, 2006).

(iii) 화학적 재활용

- 폐플라스틱을 고분자 소재로 재사용하는 재활용 방안(물질 재활용)과 연소를 통해 에너지를 회수하는 재활용 방안(열적 재활용)의 중간적인 방법으로 볼 수 있는 화학적 재활용(Chemical Recycle)은 화학적인 방법을 이용하여 Monomer, Oligomer 등의 플라스틱 원료 화합물, 석유화학 원료, 액상 및 기상의 연료 등으로 전환하는 재활용 방법을 의미함. 크게 열분해 방법과 촉매, 용매, 초임계 유체 등을 이용하는 화학분해 방법으로 구분할 수 있음(신대현 등, 2006).
- 화학적 재활용 방법은 열역학적으로 비교적 많은 에너지가 소요되고, 적용 가능한 플라스틱의 종류가 다소 제한적이지만 최근에 재활용이 불가

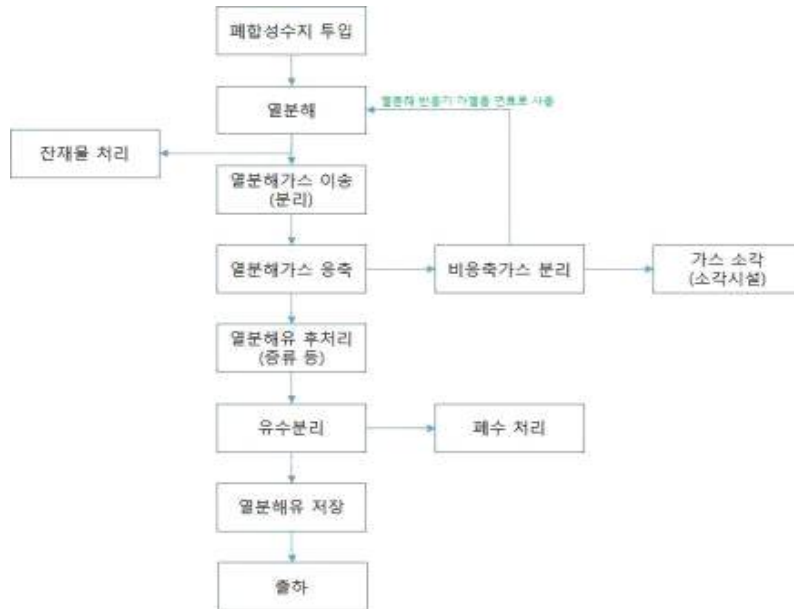
한 소재에 대한 사용 금지 경향이 있어 현재 선진국에서 가장 활발하게 연구가 진행되고 있는 폐플라스틱 재활용 기술 분야 중 하나임(신대현 등, 2006).

- 폐플라스틱의 화학적인 재활용 방법 중에서 원료화 방법은 가수분해(Hydrolysis), 글리콜화(Glycolysis), 메탄올화(Methanolysis), 아미노화(Aminolysis), 에스 테르화(Transesterification) 등과 같은 해중합(Depolymerization), 정제(Refinery), 수소화(Hydrogenation), 개면전통 가스화(Electrokinetic Gasification), 용융금속분리(Molten metal bath), 열분해(Advanced pyrolysis), 고분자 용해(Polymer dissolution), 초임계유체 반응 등과 같은 기술을 통하여 폐플라스틱을 플라스틱의 원재료인 단량체로 회수하거나 화학연료로 전환하는 방법임(신대현 등, 2003).
- 대표적으로 LDPE, HDPE, PS 및 PVC로 이루어지는 폐플라스틱의 혼합물(PE가 대부분)로부터 에틸렌을 회수하거나, 폐기된 HDPE 용기로부터 α -올레핀을 회수하는 것과 같은 단량체의 회수로부터 혼합 폐플라스틱을 열분해해서 액상의 탄화수소를 제조하고 이것을 석유화학제품의 원료로 사용하는 것을 폐플라스틱의 화학적 재활용 예로 볼 수 있음(신대현 등, 2006).

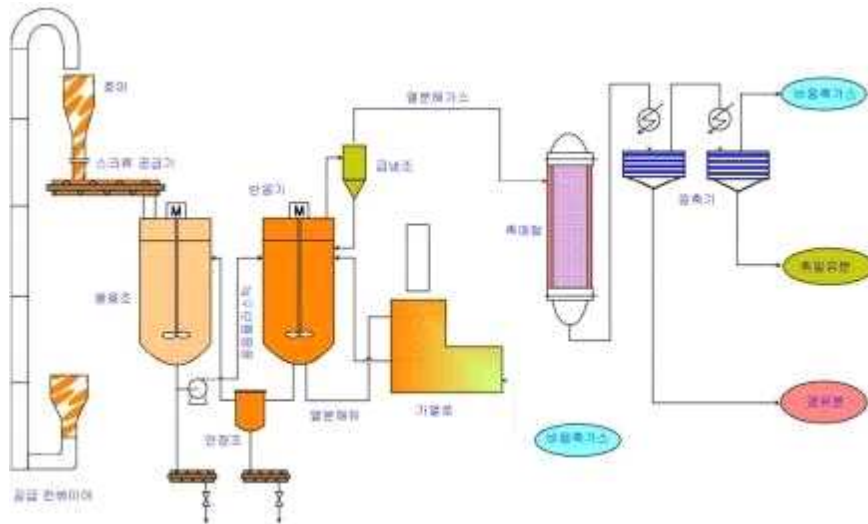
라) 폐플라스틱 열분해 유화 공정

- 폐플라스틱의 열분해는 유기 고분자인 폐플라스틱을 고온에서 열적인 분해를 통해 오일, 가스, 숯으로 변환하는 재활용기술임. 열분해 연구는 300~900 °C 범위의 다양한 온도에서 수행되었지만, 플라스틱 폐기물의 일반적인 최적 온도는 약 500~550°C 수준인 것으로 보고되고 있음(Mindad 등, 2016).
- 폐플라스틱 열분해 공정은 일반적으로 [그림 III-3]와 같이 폐플라스틱 투입 (공급), 열분해 반응, 응축, 증류, 유수분리, 저장, 가스소각 등으로

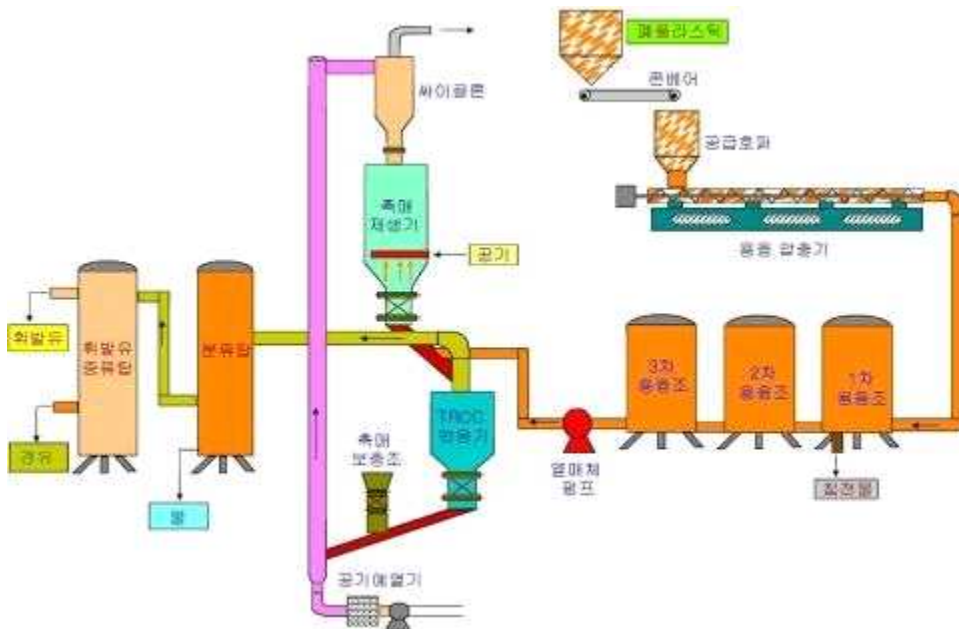
구성되며, 업체에 따라서는 [그림 III-4]나 [그림 III-5]과 같이 단위 공정
이 추가되거나 제외되는 경우가 있음. 촉매와 무촉매 열분해로 나뉘는
경우도 있음.



[그림 III-3] 폐플라스틱 열분해 유화 공정 예



[그림 III-4] 폐플라스틱 열분해 유화 공정 예 (일본 후지리사이클)



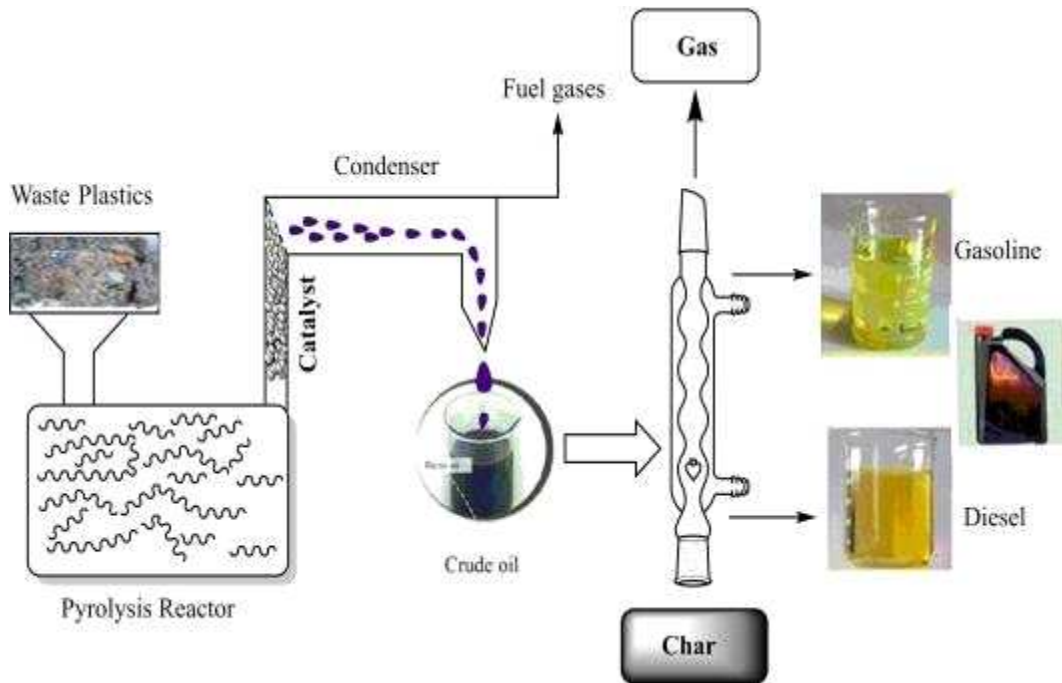
[그림 III-5] 폐플라스틱 열분해 유화 공정 예 (에네피아)

(i) 무촉매 열분해

- 무촉매 열분해는 촉매를 사용하지 않는 흡열 공정임. PE, PP 및 PS 플라스틱을 포함하여 다양한 유형의 플라스틱에 대한 열분해가 수행되었음. PE(HDPE 및 LDPE)와 PP를 열분해하기 위해서는 PS보다 더 높은 온도가 필요하기 때문에 PS의 열분해가 PE나 PP에 비해 용이함. PE는 촉매가 없으면 액체 오일 대신 왁스로 전환되기 쉬움. 무촉매 열분해에 의해 생성된 액체 오일은 큰 탄소 사슬 화합물을 포함하고 낮은 옥탄가, 많은 고체 잔재물, 황, 질소, 염소, 인과 같은 불순물이 존재하기 때문에 품질이 낮음(Miandad 등, 2016).

(ii) 촉매 열분해([그림 III-6] 참조)

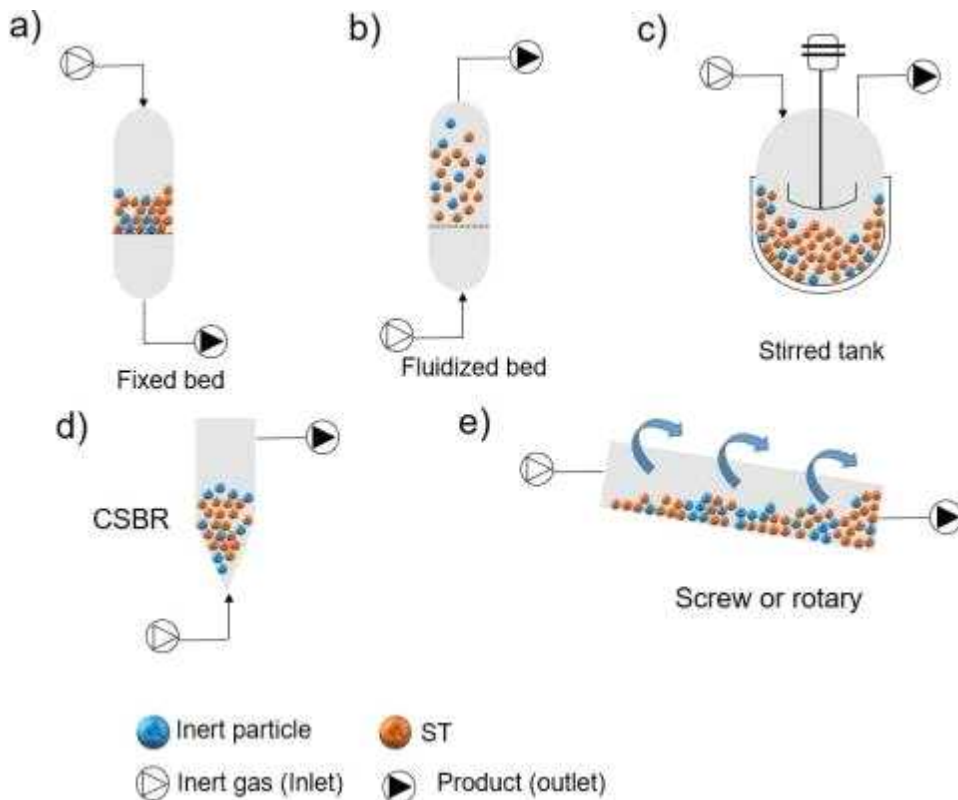
- 촉매 열분해는 무촉매 열분해에 비해 낮은 온도와 짧은 반응 시간 동안에 폐플라스틱을 개선된 품질의 오일로 전환할 수 있다고 여러 연구결과에 나타나 있음. 따라서 촉매 열분해는 공정에 필요한 에너지 수요를 줄이고 전체 공정을 최적화 할 수 있음. FCC, 폐(spent)FCC, HZSM-5, ZSM-5, Cu-Al₂O₃, Co-Mo/z, Zeolite- β , 천연 제올라이트(NZ), 붉은 진흙(Red Mud), Al(OH)₃Ca(OH)₂, FeO₃와 같은 다양한 촉매가 열분해의 수율과 메커니즘을 향상시키기 위해 사용되었음(Miandad 등, 2016).
- HDPE, LDPE, PP, PS와 같은 다양한 플라스틱의 촉매 열분해를 통해 얻은 탄화수소(Hydrocarbons)는 무촉매 열분해와 비교하여 가솔린 범위의 탄화수소를 비롯한 저탄소 사슬의 화합물을 포함하고 있음. 또한 촉매 열분해는 무촉매 열분해보다 기체 발생 비율을 증가시키고 오일의 수율을 감소시킨다고 보고되고 있으며, 무촉매 열분해에 비해 낮은 온도에서 전환율이 증가하는 것으로 보고되었음(Miandad 등, 2016).



[그림 III-6] 폐플라스틱의 촉매 열분해 유화 공정 (예)

마) 폐플라스틱 열분해 반응기의 종류

- 열분해에 있어서 반응기(reactor)는 열전달, 혼합, 기체 및 액체의 품질, 체류시간 및 주요 생성물의 배출을 제어하는 데 사용되는 핵심으로 간주됨. 반응기는 회분식(batch) 반응기, 반회분식(semi-batch) 반응기, 연속식(continuous-flow) 반응기로 구분할 수 있고, 연속식 반응기에는 유동층(fluidized-bed), 고정층 (fixed-bed), 원추형 분출층 반응기(conical spouted bed reactor, CSBR) 등이 있음.([그림 III-7] 참조)²⁾



[그림 III-7] 폐플라스틱 열분해 반응기의 종류

2) [출처: Gebre 등, Recent Trends in the Pyrolysis of Non-Degradable Waste Plastics, 2021]

(i) 회분식과 반회분식 반응기(Batch and Semi-Batch Reactor)

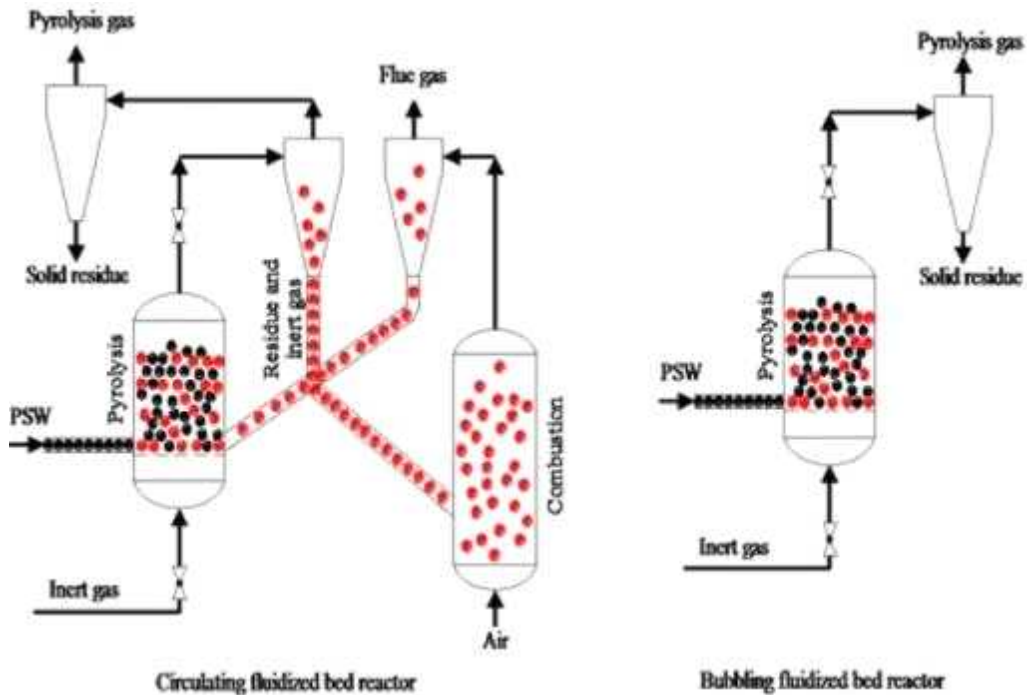
- 회분식 반응기는 반응이 수행될 때 투입물 또는 산출물의 유입 또는 유출이 없는 폐쇄 시스템으로 작동함. 회분식 반응기를 이용하면 장기간 동안 반응기에 반응물을 유지할 수 있는 장점이 있기 때문에 높은 전환율을 얻을 수 있음. 그러나 회분식 반응기는 배치마다 제품이 일관되지 않고 배치당 인건비가 높으며 대규모 생산에 적용하기 어려운 단점이 있음.
- 반회분식 반응기는 시간에 따라 반응물을 추가로 투입할 수 있다는 유연성이 있지만, 인건비의 문제와 대규모 생산이 어렵다는 측면에서 회분식 반응기와 유사함. 회분식 반응기 또는 반회분식 반응기에서의 열분해는 일반적으로 300 °C에서 900 °C의 온도 범위에서 수행됨. 촉매는 탄화수소 수율을 개선하고 반응기 내부 생성물의 업그레이드를 위해 플라스틱과 함께 첨가되기도 함. 그러나 이러한 반응기는 촉매 표면에 코크스가 형성되어 시간이 지남에 따라 촉매 효율이 감소하기 때문에 열분해에 바람직하지 않음. 또한 반응 종료 시 잔류물에서 촉매를 분리해야 하는 문제가 있음.
- 회분식과 반회분식 반응기는 매개변수를 쉽게 제어할 수 있기 때문에 높은 오일 수율을 얻기 위한 열분해에 적합하지만 규모 확장이 어려운 단점이 있음.

(ii) 고정 및 유동층 반응기(Fixed and Fluidized Bed Reactors)([그림 III-8] 참조)

- 비교적 크기가 일정하고 미분 함량이 낮은 연료에 대해서 고정층 반응기 기술은 간단하고 신뢰성이 있는 것으로 알려져 있음. 고정층 반응기는 가스 냉각 및 세정 시스템을 포함하고 있음. 고정층 반응기에서 촉매는 일반적으로 펠릿 형태로 존재하고 고정층에 채워져 있으며, 비교적 설계하기 쉬움. 공급 원료는 외부에서 가열되는 반응기(종종 스테인리스강으로 제조됨) 내부에 놓여짐. 원료 공급 공정에서는 공급 원료의 입자

크기와 형상과 같은 몇 가지 제약 조건이있는데 이것들이 고려되지 않으면 원료 공급 과정에서 문제를 일으킬 수 있고, 반응이 진행되는 동안 촉매 표면으로의 접근성이 제한적일 수 있음.

- 특정 조건에서 고정층 반응기는 단순히 2차 열분해 반응기로 사용되기도 함.
- 그 이유는 1차 열분해 생성물은 일반적으로 액체와 기체상으로 구성되어 있어서 고정층 반응기에 쉽게 공급될 수 있기 때문임. 고정층 반응기는 느린 가열 속도가 특징이며, 낮은 열전달 계수로 인해 시료 내부의 온도가 균일하지 않고, 공급 원료가 다른 온도에서 동시에 분해됨.
- 반면 유동층 반응기는 고정층 반응기에서 발생하는 몇 가지 문제를 해결할 수 있음. 고정층 반응기와 달리 유동층 반응기의 촉매는 유동화 가스가 통과하는 분배판에 위치하며 입자는 유체 상태로 운반됨. 따라서 입자가 유체와 잘 혼합되면, 촉매에 더 잘 접근할 수 있으므로 균일한 온도 분포에서 반응이 일어날 수 있는 매우 높은 표면적을 제공하게 됨. 이와 같이 높은 열전달 계수로 공정 조건의 가변성을 줄일 수 있음. 또한, 유동층 반응기는 배치 반응기 보다 더 유연하고 빈번한 공급 원료 충전을 피할 수 있어 공정을 너무 빈번하게 중지할 필요가 없음.
- 유동층 반응기는 촉매를 배출할 필요 없이 여러 번 재생할 수 있기 때문에 플라스틱의 촉매 열분해를 수행하는 가장 좋은 반응기로 간주되며 특히 촉매가 매우 고가의 물질인 경우 고려할 가치가 있음. 또한 경제적인 측면에서도 대규모 운전에 가장 적합한 반응기임. 그러나 유동층 반응기를 사용하는 데에는 몇 가지 문제가 있음. 반응기에 공급되는 원료가 작아야 유체에 뜰 수 있고, 열분해 탄화물(char)과 베드 물질을 분리하기 어렵다는 점임. 따라서 이러한 유형의 반응기는 대규모 프로젝트에서 거의 사용되지 않고 있음.



[그림 III-8] 유동층형 열분해 반응기

(iii) 로터리 킬른 반응기(Rotary Kiln Reactors)([그림 III-9] 참조)

- 로터리 킬른 반응기는 투입한 폐플라스틱의 가열에 있어 고정층 반응기보다 더 효율적 임. 로터리 킬른 반응기는 수평 또는 경사진 반응기를 천천히 회전 시키면서 폐플라스틱을 혼합하여 균일한 열분해 생성물을 생산할 수 있음.
- 반응기를 천천히 가열하면 가스, 오일 및 잔재물(탄화물)이 비교적 뚜렷한 비율로 생성됨(Gebre 등, 2021). 로터리 킬른 반응기는 다른 반응기에 비해 많은 장점을 가지고 있음. 예를 들면, 폐플라스틱을 잘 혼합할 수 있고 체류 시간을 유연하게 조정할 수 있으며 이질적인 물질의 공급에 있어 허용 범위가 넓어 다른 반응기에 비해 투입하는 폐플라스틱의 크기에 대한 제한이 적은 편임(강준구, 2022; 김성수, 2009).
- 따라서 폐플라스틱의 분류나 분쇄와 같은 광범위한 전처리를 생략할 수

있고, 유지보수가 간단함. 그러나 로터리 킬른 반응기는 반응기를 회전 시키면서 외벽을 통해 간접 가열하는 방식을 이용하기 때문에 열전달 효율이 높지 않은 편이며 반응기 내부의 온도 분포가 균일하지 않음. 그리고 반응기 회전 연결부에 틈새가 발생할 수 있어 이 부분의 밀폐가 매우 중요하며, 반응기 내벽의 코킹(cocking) 및 부식으로 인한 유지비용이 높은 단점이 있음(강준구, 2022; Gebre 등, 2021; 김성수, 2009).



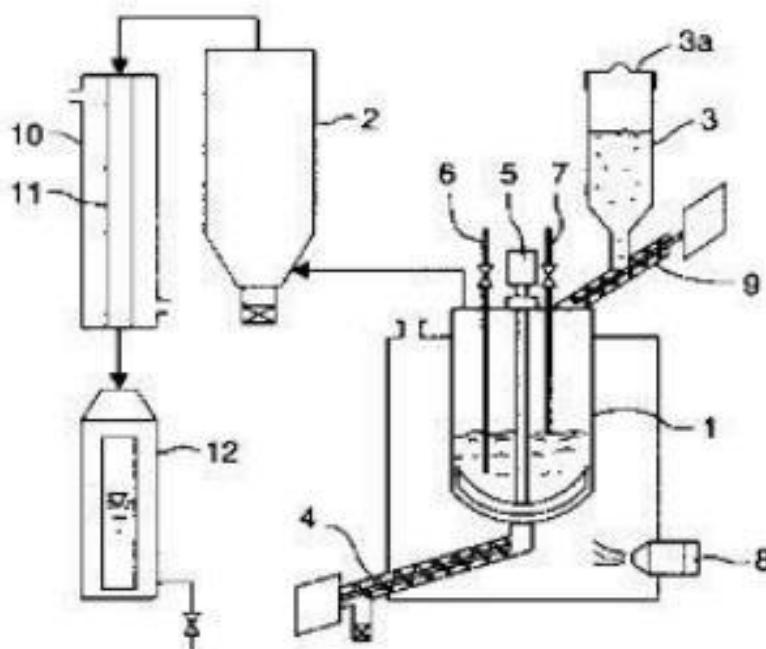
[그림 III-9] 로터리 킬른 열분해 반응기

(iv) 교반형 반응기(Stirred Tank Reactors, STR)([그림 III-11] 참조)

- 교반형 반응기는 폐플라스틱 및 바이오매스의 열분해에 가장 자주 적용되는 반응기임. 교반형 반응기는 온도 제어가 용이한 고온의 오일(나노 연료 공정)과 같은 열전달 매체를 사용하는 특징이 있으며, 구축 및 작동이 용이함. 촉매는 플라스틱 폐기물에 직접 추가될 수 있고, 별도의 증기 업그레이드 타워(열연료)를 통해 개질이 수행될 수 있음.
- 교반기는 용융물에 대한 열전달 향상, 균일한 열 분포 촉진, 단열재 역할을 하는 반응기 벽의 숯(cokes) 침전물 제거 역할을 함. 숯, 폐촉매 또는 오염물질은 일반적으로 반응기의 바닥에서 제거함. 교반형 반응기의 주요 단점 중 하나는 유지보수가 자주 필요해서 대규모 인프라가 필

요하다는 것과 부피당 전환율이 낮고 교반이 불량할 수 있다는 것임 (Gebre 등, 2021).

- 연속 교반형 반응기(Continuous Stirred Tank Reactors, CSTR)는 회분식의
- 개선 공정으로 볼 수 있음. 일본 니카타시 유화센터 플랜트가 대표적인 사례로
- 공정이 단순하지만 열전달이 비효율적이며 반응기내 온도분포가 균일하지 않고
- 처리용량이 작아 대용량 장치로 적합하지 않은 것으로 보고되고 있음. 또한 반응기 내벽의 코킹 현상이 심하고 열분해 잔류물 배출구가 자주 막히며, 초기 설치비는 저렴하지만 유지보수비가 비싼 것으로 보고되었음(강준구, 2022; 김성수, 2009).



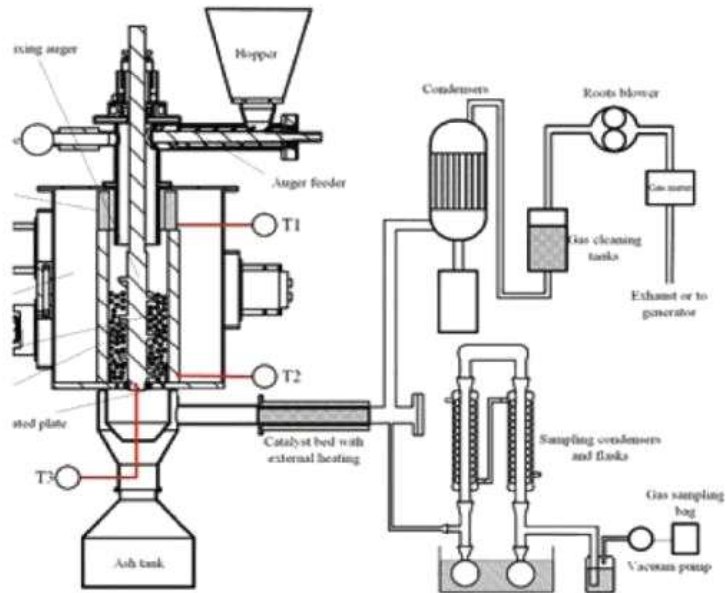
[그림 III-10] CSTR형 열분해 반응기

(v) 원추형 분출층 반응기(Conical Spouted Bed Reactors, CSBR)

- 원추형 분출층 반응기(CSBR)는 큰 입자 크기 분포와 입자 밀도의 차이가 있는 큰 입자를 처리할 수 있으며 혼합 성능이 우수함. CSBR은 또한 상 사이의 열전달 효율이 높고, 유동층 반응기에서 용융된 플라스틱으로 인한 탈유동화를 방지할 수 있음. CSBR은 기포 유동층에 비해 낮은 층 분리 및 낮은 마모로 인해 PS, PE, PP 및 PET와 같은 중합체의 열분해에 성공적으로 적용되었음.
- CSBR 설계는 비교적 단순하며 폐기물을 분리하지 않아도 되기 때문에 폐플라스틱의 열분해에 적합함.

(vi) 마이크로파 기술(Microwave-Assisted Technology)([그림 III-11] 참조)

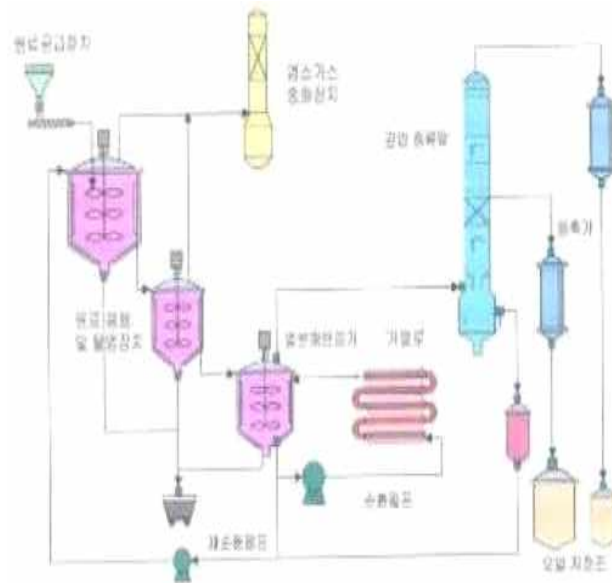
- 마이크로파 기술은 오일, 합성 가스 및 숯을 생산하는 열화학 공정에서 열분해를 통해 폐기물을 회수하는 새로운 기술 중 하나임. 이 공정에서는 마이크로파 흡수성이 높은 미립자 탄소와 같은 물질이 폐기물과 혼합됨. 마이크로파 흡수제는 마이크로파 에너지를 흡수하여 전체적으로 열분해가 발생하도록 하는 데 필요한 온도에 도달하기 위한 적절한 열 에너지를 생성함. 마이크로파 가열은 균일하게 체적을 가열하기 때문에 기존 가열 방식에 대한 최상의 대안 중 하나임.
- 기존 방법과 달리 마이크로파 에너지는 전자기장과 분자 상호 작용을 통해 물질에 직접 전달됨. 따라서 주변 지역을 가열하는 데 시간을 소비하지 않음. 마이크로파 가열의 이러한 장점에도 불구하고, 이 기술이 상업적 규모에서 광범위하게 활용되지 않는 이유는 처리되는 폐기물들의 유전 특성을 정량화 할 수 있는 충분한 데이터가 없다는 것임.



[그림 III-11] 마이크로파 열분해 반응기

(vii) 관형(Tubular)([그림 III-12] 참조)

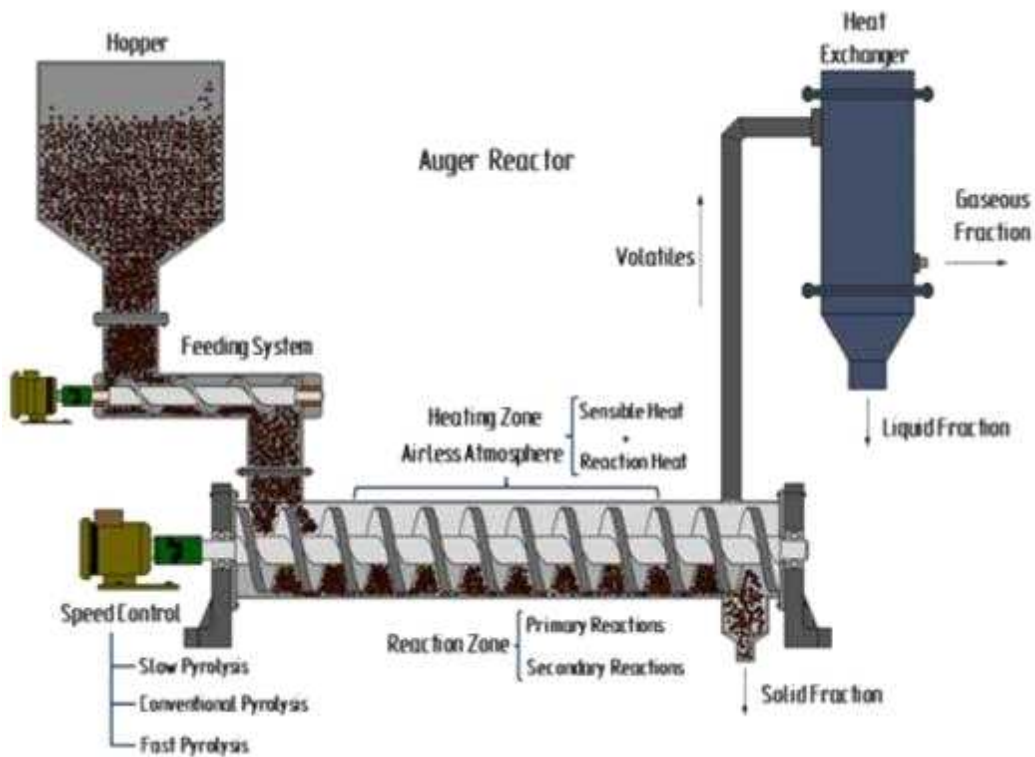
- 관형 반응기는 열전달 효율이 높지만, 이물질이 섞인 폐플라스틱의 처리가 어려움. 고온의 용융 폐플라스틱 이송과 관련된 부품의 상시 유지보수가 필요 하지만, 코킹 현상이 발생하지 않음. 또한 생성물의 품질이 양호하고, 처리량이 크므로 대규모 플랜트가 가능한 것으로 알려져 있음 (김성수, 2009).



[그림 III-12] 관형 열분해 반응기

(viii) 스크류 이송형 반응기([그림 III-14] 참조)

- 스크류 이송형 반응기는 폐플라스틱의 공급(feeding) 문제가 발생하지 않으며, 폐플라스틱 체류시간의 조절이 용이하고, 운전 중 생성된 코크의 제거가 용이한 장점이 있음. 또한 열전달 효율이 높으며 반지름 방향의 온도분포가 균일하고, 생성물의 품질이 우수한 편임. 단일 스크류 방식은 초기 투자비와 운전비용이 저렴하며 이중 스크류 방식은 초기 투자비가 높은 편으로 보고되고 있음(김성수, 2009).³⁾

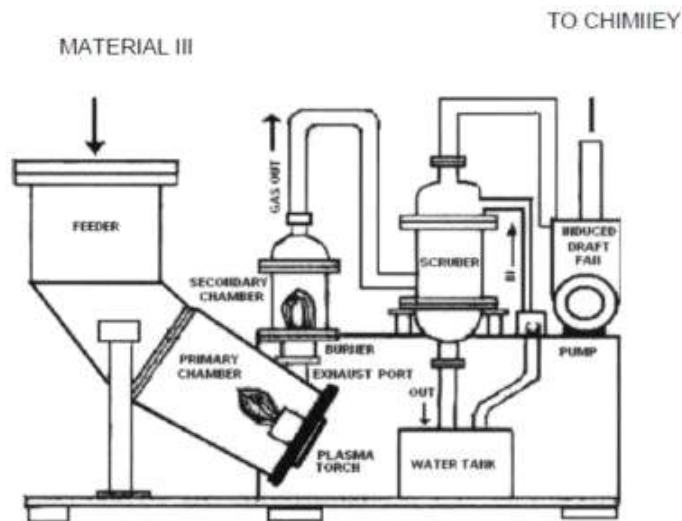


[그림 III-13] 스크류 이송형 열분해 반응기

3) Dai L. et al, Pyrolysis technology for plastic waste recycling: A state-of-the-art review, 2022]

(ix) 플라즈마 반응기(Plasma Reactors)([그림 III-14] 참조)

- 플라즈마 열분해 기술은 산소가 부족한 환경에서 유기 화합물을 가스와 고체 잔류물로 분해하는 기술임. 플라즈마 열분해는 높은 비율의 전자, 이온 및 여기된 분자를 높은 비율로 활용함.
- 1990년대 초, 플라즈마 열분해는 플라스틱과 의료 및 기타 유해 폐기물 등을 안전하게 처리할 수 있는 기술로 알려졌다. 이 기술에 사용된 플라즈마 토치의 강력하고 다양한 열 생성 기능을 통해 폴리머 폐기물, 도시의 고형 폐기물, 의료 폐기물 및 유해 폐기물을 포함한 모든 유형의 폐기물을 안전하게 처리할 수 있었음. 그리고 플라즈마 열분해 기술은 배출물에 포함된 다이옥신 및 푸란과 같은 독성 화합물의 양이 미국 EPA에서 규정한 기준 미만으로 생성되는 것으로 입증되었음. 미국에서는 플라즈마 열분해 기술이 비소각 공정으로 인정받고 있음.⁴⁾



[그림 III-14] 플라즈마 열분해 장치

4) Central Pollution Control Board, Study on Plastic Waste Disposal through "Plasma Pyrolysis Technology", 2016]

(x) 다단계형

- 다단 열분해 방식은 열전달과 코킹의 문제로 인한 보완된 열분해 방법임. 1단에서 열2분해 후 2단에서 고비점 오일 및 잔류물을 재 열분해하는 방법을 사용함(강준구, 2022).

(xi) 열분해 반응기의 장단점 비교

- <표 III-3>에는 앞에서 설명한 열분해 반응기의 종류별 장단점을 나타내었음. <표 III-4>에는 신대현 등(2002)의 보고서에 제시된 반응기 종류별 반응 조건을 나타내었음.⁵⁾

〈표 III-3〉 열분해 반응기 형식별 장·단점

구분	장점	단점
회분식 (Batch)	- 열분해에 적합 - 제어하기 쉬운 작동 매개변수	- 느린 공정 - 생산의 불연속성 - 배치당 높은 인건비 - 촉매와 플라스틱의 느린 혼합으로 인해 촉매 열분해에 적합하지 않음 - 대규모 생산에 어려움
반회분식 (Semi-batch)	- 공급원료 추가의 유연성 - 열분해에 적합 - 제어하기 쉬운 작동 매개변수	- 배치당 인건비 - 촉매와 플라스틱의 느린 혼합으로 인해 촉매 열분해에 적합하지 않음 - 소규모 생산에 더 적합

5) Gebre 등(2021, Recent Trends in the Pyrolysis of Non-Degradable Waste Plastics)와 김성수(2009, 폐플라스틱 열분해 기술개발 동향)의 자료를 재정리함]

구분	장점	단점
고정층 (Fixed bed)	- 간단하고 신뢰성 있음 - 크기가 비교적 균일하고 미분 함량이 낮은 연료에 대해 입증됨 - 가스 냉각 및 세척 시스템 포함	- 불규칙한 크기와 모양의 입자를 가진 공급 원료에는 적합하지 않음 - 사용가능한 촉매 표면적이 제한적임 - 낮은 가열 속도 - 시료 내부의 온도가 균일하지않음
유동층 (Fluidized bed)	- 촉매와 유체와 잘 혼합되고,균 일한 온도분포 형성 - 유연하고, 공급원료를 자주배 출할 수 있음 - 대규모 공정에 적합 - 촉매 재생에 적합 - 균일한 제품 품질을 형성 - 가열성 탁월	- 높은 운영 비용 - 베드에서 숯을 분리하기 어려움 - 작은 공급원료만 사용됨 - 장치내구성, 가동안정성, 오일수율 불 량
로타리 킬른 (rotary kiln)	- 폐플라스틱을 잘 혼합 가능 - 이종 재료 또는 공급원료 사용 가능 - 간단한 유지보수 - 초기투자비 저렴	- 느린 공정 - 상당한 양의 숯 형성 - 낮은 가열 속도 - 대용량 불가능
교반형 탱크 (Stirred tank)	- 온도 제어 용이 - 작동 및 구성 용이 - 용융물에 열전달 좋음 - 균일한 열 분포 - 공정이 단순함	- 빈번한 유지 보수 필요 - 부피당 낮은 전환율 - 교반성 나쁨 - 벽면 코크스 발생 - 가열성 나쁨 - 대용량 불가능

구분	장점	단점
원추형 분출 층 (CSBR)	- 혼합성이 좋아 큰 입자 및 입자 밀도 차이가 있는 혼합물처리 가능 - 상(phase) 사이의 열전달 좋음 - 가장 단순한 CSBR 설계로도 모든 종류의 플라스틱을 분리하지 않고 열분해 가능 - 유동화를 피함	- 촉매 공급, 연행(entrainment) 및 제품 수집이 어려움 - 많은 펌프가 필요한 복잡한 설계로 인해 높은 운영 비용
관형 (Tubular)	- 고정 벽이 있는 다양한 튜브로 구성 - 외부에서 가열(가열성 양호) - 간단하고 안전함 - 코크스와 가스를 연속적으로 얻을 수 있음(코크스 문제 방지) - 열 및 촉매 열분해 공정 모두에 사용하기 적합 - 낮은 인건비, 짧은 처리 시간, 안정적인 운영 - 반응효율 양호 - 유지보수 용이 - 제품 균일 및 양호 - PVC 처리 가능 - 대규모 플랜트 가능	- 고형 폐기물의 광범위한 전처리 필요 - 공급원료가 통과하기에 작은 통로 - 공급 원료에 존재하는 모래 및 기타 고체 오염 물질의 존재로 인한 반응기 침식 - 열전달 계수가 잘 정의되지 않음 - 정교한 제어 시스템 필요
다단계형 (Multi-step)	- 두 개 이상의 단계를 결합 - 단계마다 다른 조건들로 제어할 수 있어 독립적인 열분해를 실행 가능 - 생성된 HCl 가스는 다양한 단계에서 제품에서 분리할 수 있음 - 짧은 체류 시간	-

구분	장점	단점
플라즈마 (Plasma)	- 폐기물을 합성가스로 전환 - 우수한 열전달 - 제어된 공정온도, 높은 공정 속도 - 생성된 합성가스는 최적의 조성을 가지고 있음 - 생산된 제품은 인간의 건강과 환경에 무해	- 높은 에너지 요구(1000 °C의 온도 필요) - 작은 반응 부피 - 유해폐기물에만 적용 - 경제적으로 도시 고형 폐기물에 적합하지 않음
마이크로파 (Microwave)	- 균일한 체적 가열 - 빠른 반응, 비용 효율적 - 우수한 제품 생산 - 혼합 플라스틱 열분해 가능 - 고품질 연료 제품 생성 가능	- 폐기물 흐름의 유전 특성을 정량화할 수 있는 충분한 데이터 부재 - 높은 가열 속도를 얻으려면 미세한 공급원료 입자 필요 - 2차 분해가 감소됨 - 고형 증기는 반응기에서 신속하게 제거해야 함

〈표 III-4〉 열분해 반응기 종류별 특성 비교

반응기 형태		Kiln형	교반형(CSTR)	관형(PFR)	유동상(FBR)
반응 조건	온도(°C)	500 ~ 800	400 ~ 450	400 ~ 450	700 ~ 900
	체류시간	2 ~ 4 hr	2 hr	2 ~ 3 hr	10 min
수율 (%)	액체	70~80	80	80	30 ~ 40
	기체	20~30	15	15	50 ~ 60
	고체	1~3	5	5	5

- 플라스틱의 열분해 시 생성되는 물질은 대표적으로 가스, 오일, 숯이며 대부분의 공정에서 가스와 오일, 숯이 생성되는 것을 확인할 수 있음. 가스, 오일, 숯의 비율은 공정조건 및 공급원료에 따라 차이가 생김

(xii) 열분해가스의 종류 및 위험성

- PET 및 PVC 플라스틱을 열분해 하면 PE, PP, PS 및 PC에 비해 많은 양의 가스를 생성하는 것으로 나타남(Gebre 등, 2021). 가스 구성은 공급원료 재료, 반응기 및 작동 매개변수의 크기와 유형에 따라 다르게 나타남.
- HDPE, LDPE, PP 및 PS의 열분해 과정에서 발생한 가스의 조성은 주로 메탄(CH_4), 에틸렌(C_2H_4) 및 부타디엔(C_4H_6)과 같은 탄화수소 가스이며, 미량의 프로판($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$), 프로펜($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$), n-부탄($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) 및 기타 탄화수소 함량이 높은 가스로 구성되어 있음(Gebre 등, 2021).
- PC, PET, PVC의 열분해 시에는 탄화수소 가스의 형성과 함께 CO_2 , CO, HCl과 같은 독성 가스를 생성하여 이들 가스가 누출될 경우 화재·폭발 및 질식·중독 등의 위험이 있음. 특히, PVC 열분해 시에 발생하는 염소가스는 금속 부식 및 기타 환경적으로 영향을 미칠 수 있음. PE와 PP만을 열분해하여 얻은 가스는 (42~50) MJ/kg 사이의 높은 발열량을 보임. 따라서 열분해가스는 산업 플랜트의 열원으로 사용될 가능성이 높음.
- 또한, 에틸렌 및 프로펜 가스는 다른 혼합 gas와 분리되는 경우 폴리에틸렌을 제조하기 위한 화학 공급 원료로 사용될 수 있음. 그리고 가스는 추가 처리 없이 보일러에서 전기를 생성하고 직접 연소하기 위해 가스 터빈에서 사용할 수 있음. CO_2 및 CO는 PET의 분자 구조(C_{10})에 존재하는 산소로 인해 PET에서 생성됨. PET의 열분해 반응에 인한 CO_2 함량은 49.79%까지 높게 나타나기도 함(Gebre 등, 2021).
- <표 III-5>는 폐플라스틱 열분해 시 발생할 수 있는 가스의 종류를 나타내며 <표 III-6>은 폐플라스틱 열분해가스의 조성을 나타냄.

〈표 III-5〉 폐플라스틱 열분해가스 종류

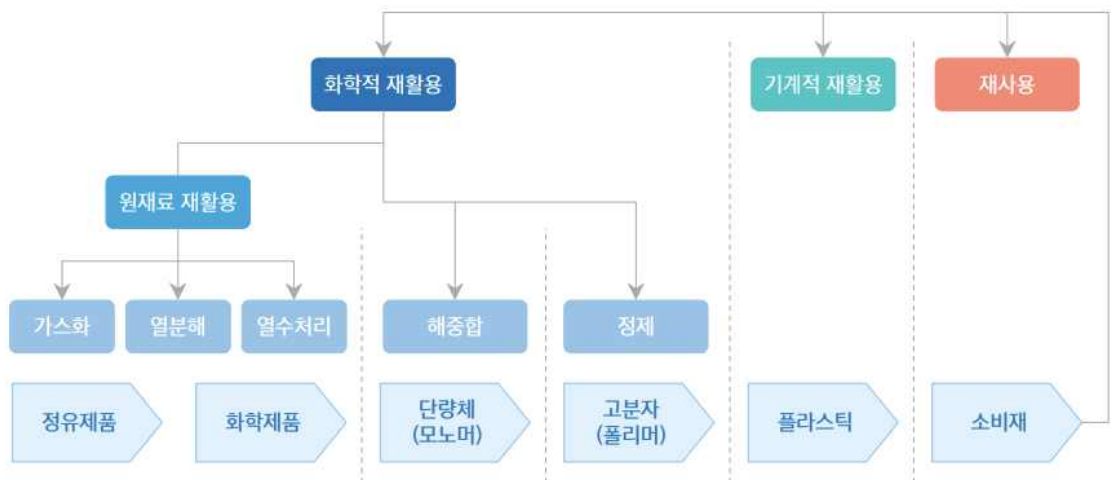
구분	명칭	CAS No.
H ₂	수소	1333-74-0
CH ₄	메탄(메테인)	74-82-8
C ₂ H ₆	에탄	74-84-0
C ₂ H ₄	에틸렌	74-85-1
C ₃ H ₈	프로판(프로페인)	74-98-6
C ₃ H ₆	프로필렌(프로펜)	115-07-1
C ₄ H ₁₀	뷰탄(뷰테인)	106-97-8
C ₄ H ₈	1-부텐	106-98-9
	2-부텐	107-01-7
CO ₂	이산화탄소	124-38-9
CO	일산화탄소	630-08-0
HCl	염화수소	7647-01-0

〈표 III-6〉 페플라스틱 열분해가스 조성

원료 구분	반응기 유형	H ₂ (wt%)	CH ₄ (wt%)	C ₂ H ₆ (wt%)	C ₂ H ₄ (wt%)	C ₃ H ₈ (wt%)	C ₃ H ₆ (wt%)	C ₄ H ₁₀ (wt%)	C ₄ H ₈ (wt%)	CO ₂ (wt%)	CO (wt%)	HCl (wt%)
HDPE	CSBR	0.00	0.14	0.05	0.62	0.9	7.19	0.87	4.82	-	-	-
HDPE	SCBR		0.03	0.07	0.08	0.08	0.50	0.18	0.57	-	-	-
LDPE	유동층	0.66	11.76	4.68	26.86	1.25	18.59	0.01	7.63	-	-	-
LDPE	-	0.02	0.03	0.00	0.003	0.003	0.65	1.76	-	2.90	0.00	-
LDPE	반회분식	0.15	3.63	9.35	4.16	12.27	18.65	8.31	1.32	-	-	-
PVC	고정층	40.4	32.5	11.2	4.6	4.0	2.4	1.7	1.0	0	0	58.2
PVC	-	52.5	24.4	6.7	6.7	1.5	4.7	0.9	2.1	0	0	-
PP	-	0.01	0.04	0.11	0.05	0.1	2.73	0.23	1.29	0.64	0	-
PP	반회분식	0.09	2.01	4.24	0.90	7.36	29.06	0.23	1.48	-	-	-
PS	-	0.0	27.4	0.0	25.0	22.5	0.0	0.0	25.1	0.0	0.0	-
PS	-	45.4	28.3	1.3	23.7	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	-
PET	-	12.7	7.5	0.3	4.4	0.0	0.0	0.00	0.1	33.0	41.2	-
PET	-	6.7	1.2	0.1	3.3	0.0	0.2	0.0	0.1	49.79	37.8	-
PC	고정층	0.16	2.48	-	-	-	-	-	-	11.93	3.53	-
PC	고정층	0.27	2.94	-	-	-	-	-	-	13.91	2.72	-

(2) 폐플라스틱 열분해 개념(조지혜, 2022)

- 화학적 재활용(CR: Chemical Recycling)이란 고분자 형태인 플라스틱을 화학적 반응을 통해 기존에 원료였던 단량체 또는 올리고머 상태로 전환시키는 과정으로 원재료 재활용(feedstock recycling), 해중합(depolymerization), 용매기반 정제(solvent-based purification)로 구분되며, 원재료 재활용의 종류에는 열분해(pyrolysis)가 포함됨)([그림 III-15] 참조).



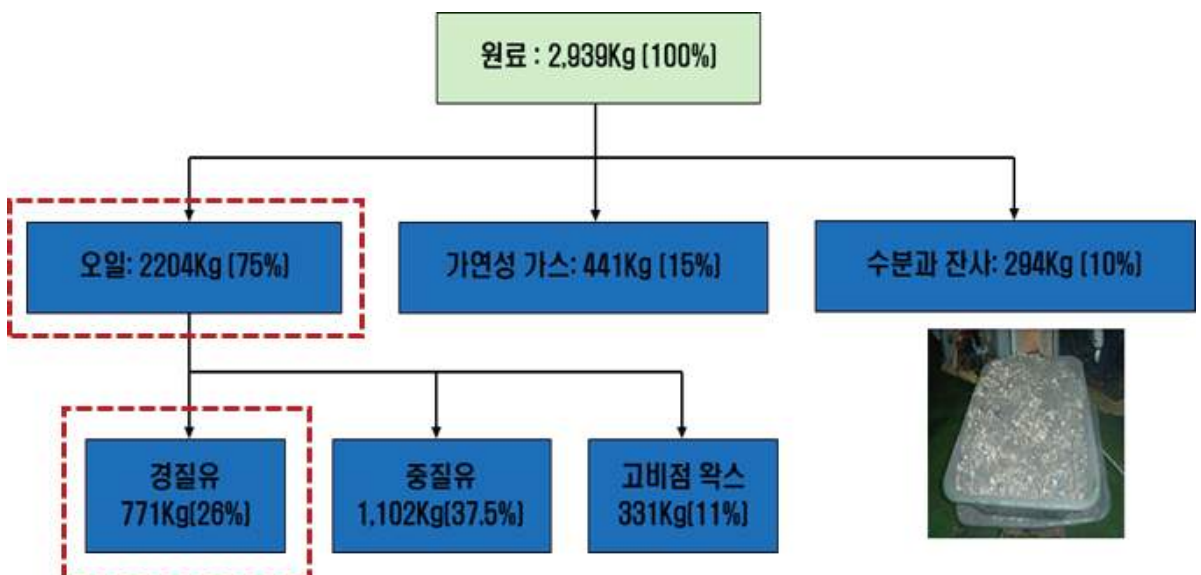
[그림 III-15] 화학적 재활용

- 화학적 재활용의 종류별 특징은 다음 [그림 III-16]과 같음
 - ▶ 화학적 재활용에는 열분해, 해중합, 용매 추출이 있으며 각 종류에 따라 원료/공정, 생산제품 등이 달라짐.



[그림 III-16] 화학적 재활용의 종류별 특징

- 본 연구에서 열분해란 약 400℃에서 600℃ 사이의 중고온 무산소 조건에서 플라스틱을 환원분해시켜 저분자화합물로 전환시키는 화학반응으로, 액상의 오일을 생산하는 기술을 말함([그림 III-17] 참조)

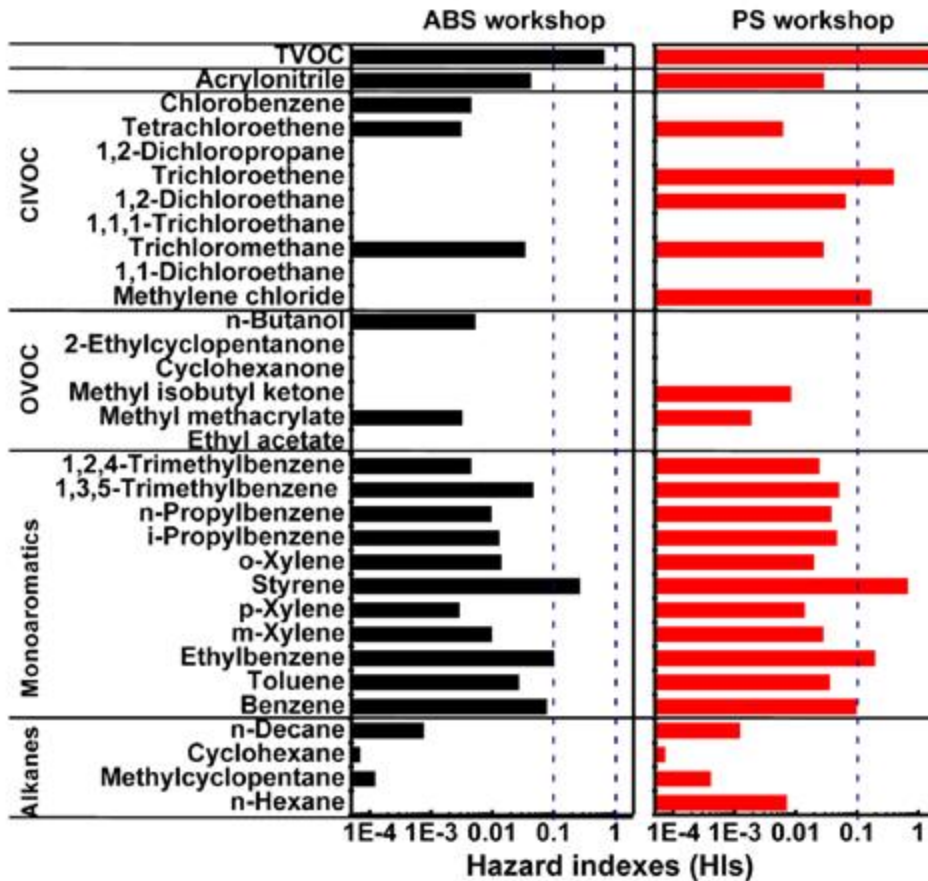


[그림 III-17] 폐플라스틱 열분해의 주요 생성물

- 열분해 반응기는 회분식(batch) 반응기, 반회분식(semi-batch) 반응기, 연속식(continuous-flow) 반응기로 구분할 수 있고, 연속식 반응기에는 유동층(fluidized-bed), 고정층(fixed-bed), 원추형 분출층 반응기(conical spouted bed reactor, CSBR)등이 있음
- 국내는 회분식 반응기가 대부분이며, 회분식 반응기는 반응이 수행될 때 투입물 또는 산출물의 유입 또는 유출이 없는 폐쇄 시스템으로 작동한다. 회분식 반응기를 이용하면 장기간 동안 반응기에 반응물을 유지할 수 있는 장점이 있기 때문에 높은 전환율을 얻을 수 있음. 그러나 회분식 반응기는 배치마다 제품이 일관되지 않고 배치당 인건비가 높으며 대규모 생산에 적용하기 어려운 단점이 있음.

(3) ABS와 PS recycling workshops의 TVOC 수준(He Z 등, 2015)

- ABS(acrylonitrile-butadiene styrene)와 PS(polystyrene) 재활용 공정 작업장에서 TVOC 수준을 평가([그림 III-18] 참조)
- 캐니스터를 이용하여 시료채취 후 GC/MS로 정성, 정량
- PS 작업장의 HI(hazard indexes)가 1.9로, 휘발성유기화합물로 인한 만성 건강 위협이 있음



[그림 III-18] 폐플라스틱 재활용 작업장에서의 TVOC 평가

(4) 회분식 열분해 공정을 이용한 폐플라스틱류 오일화 및 오염물질 배출특성(손준익 등, 2014)

- 습식세정탑(Wet Scrubber Tower, WST)의 전단과 후단에서 3구간으로 나누어 잔류성 유기오염물질 공정 시험기준과 대기오염물질공정시험기준에 준하여 채취 및 분석(〈표 III-7〉 참조)
- 열분해 공정 중 구간별 발생하는 연소가스결과를보면, 생활폐기물소각시설(0.2 ~ 2 ton/hr)의 대기오염배출허용기준인 200 ppm(CO), 100 ppm(NO_X), 50 ppm(SO_X), 20 ppm(HCl) 등을 모두 만족하는 결과를 보였음.

- 비제어되어 배출되는 대기방지시설의 전단의 배출되는 농도를 보면, 투입되는 연료특성 및 대기오염물질의 배출 특성을 볼 수 있다. 1, 3 구간에서 CO는 각각 114.86 ppm, 108.41 ppm으로 가장 높은 농도를 보였고, 반대로 NO_x는 2구간에서 정도의 차이는 있으나 75.75ppm으로 가장 높은 농도를 나타냈음. 이는 반응초기는 열분해 오일을 연료로 사용하면서 발생하는 오염물질과 반응 후 비 응축 가스를 연료로 사용할 때의 연료 성분이 다르게 됨에 따라 배출되는 오염물질의 배출특성이 변화하는 것으로 판단됨.

〈표 III-7〉 회분식 열분해 공정의 대기오염물질 측정

		WST			STACK			
	unit	1st Section	2nd Section	3rd Section	1st Section	2nd Section	3rd Section	Standard
O ₂	%	5.35	9.25	11.55	6.46	9.36	11.63	-
CO ₂		8.69	6.51	5.22	8.07	6.44	5.19	-
CO	(12)ppm	114.86	22.17	108.41	114.45	13.27	96.77	200.0
NO _x		66.88	75.75	43.02	60.41	70.38	34.86	100.0
SO _x		12.46	8.22	1.73	4.95	ND	0.44	50.0
NH ₃		0.66	0.75	0.74	0.08	0.15	1.09	30
F		0.81	1.02	1.20	0.58	1.00	1.26	2
H ₂ S		0.07	0.06	0.08	0.02	0.03	0.07	2
HCL		348.12	349.17	222.32	4.93	2.81	3.12	20
Hg	(12)m g/Sm ³	0.0293	0.0216	0.0255	0.0208	0.0125	0.0153	0.1

(12) : 12 O₂ dry

- 피열분해 물질에서 기인하여 배출되는 염소화합물인 염화수소의 경우는 처리효율이 평균 98.79%(99.19 ~98.58)로 높게 나타남. 구간별로 방지시설 전단에서 배출되는 농도는 각각 348.12 ppm, 349.17 ppm, 222.32 ppm로 대기배출허용기준인 20 ppm을 초과하고 있어 생산된

오일이 염화수소를 제어할 수 없는 시설에서는 사용을 제한할 필요가 있음. 대기방지시설 전단에서 HCl의 농도가 높게 나타난 것은 생활폐기물에서 배출되는 폐플라스틱류의 난연화를 위해 염소를 포함되거나 PVC 등 염소를 포함한 물질이 배출되는 것으로 추정할 수 있음. 폐플라스틱류 배출과정에서 선별 분리하여 배출하거나 오일화 과정에서 탈염 시설을 설치하는 것이 타당할 것으로 판단됨. 대기로 배출되는 입자상 오염물질인 먼지 및 중금속 성분은 방지시설 전단과 후단에서 모두 기준치를 만족 하는 것으로 나타나고 있어, 생산된 오일을 사용하는 데는 문제가 없음.

- 대상시설에서 폐기물을 열분해 처리과정에서 배출되는 한 배치에서 발생하는 총 PCDDs/PCDFs의 농도를 산정하였음. 12시간 동안 10톤의 폐플라스틱류 열분해 과정에서 발생하는 총 PCDDs/PCDFs 배출량은 대기오염물질 방지시설인 습식세정탑 전단에서는 2.761ng I-TEQ, 대기오염물질 방지시설을 통과하여 배출되는 연돌에서는 1.505 ng I-TEQ으로 산출되었음. 폐기물 톤당 PCDDs/PCDFs 배출량은 각각 0.276 ng TEQ/톤, 0.151 ng TEQ/톤으로 나타났음(〈표 III-8〉 참조).

〈표 III-8〉 회분식 열분해 공정의 PCDFs, PCDDs 측정

ng I-TEQ/S	WST			STACK		
	1st Section	2nd Section	3rd Section	1st Section	2nd Section	3rd Section
PCDFs	0.1648	0.5505	0.0836	0.0710	0.3394	0.0263
PCDDs	0.0729	0.1842	0.0173	0.0005	0.0911	0.0113
PCDFs+ PCDDs	0.2377	0.7347	0.1010	0.0715	0.4305	0.0376

(5) 혼합 플라스틱 열분해에서의 플라스틱 상호작용(Williams & Williams, 1999)

- 개별 플라스틱에서 생성된 주요 가스는 수소, 메탄, 에탄, 에텐, 프로판, 부탄, 부텐 등이었으며 PET 플라스틱의 경우 추가로 이산화탄소와 일산화탄소가 생성되었음. 또한 PVC의 경우 염화수소 역시 생성됨

〈표 III-9〉 개별 플라스틱의 고정층 열분해에 의한 가스 조성(wt %)

구분	HDPE	LDPE	PP	Ps	PVC	PET
수소	0.12	0.05	0.05	0.04	0.12	0.31
메탄	1.90	1.14	0.93	0.53	0.77	0.71
에탄	2.21	1.67	1.45	0.08	0.47	0.03
에텐	6.08	4.00	3.52	0.26	0.15	1.41
프로판	1.31	1.33	1.00	0.02	0.24	0.13
프로펜	4.56	4.00	3.53	0.05	0.19	0.09
부탄	0.22	0.32	0.23	0.00	0.11	0.00
부텐	0.36	2.00	1.29	0.06	0.15	0.00
이산화탄소	-	-	-	-	-	22.71
일산화탄소	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	13.29
염화수소	0.00	0.00	0.00	0.00	52.93	0.00

(6) 폴리에틸렌 플라스틱 폐기물 처리를 위한 촉매연소 및 열분해 강화 (Dengji Xu 등, 2022)

- 열분해 중, 촉매 반응에 의해 폴리에틸렌 플라스틱이 벤젠, 톨루엔, 크실렌과 같은 방향족 탄화수소로 전환될 수 있음
 - ▶ 해당 연구에서는 에너지 효율 등에 대해서만 고려하였으나, 폐플라스틱 열분해 과정에서 작업자에게 방향족 탄화수소가 노출될 수 있는 가능성을 확인

2) 과거 작업환경측정 자료 검토

- 3개 사업장의 작업환경측정 자료를 선제 검토한 결과, 폐플라스틱 열분해 공정의 작업환경측정 유해인자는 모두 고열(WBGT)이었음.
 - ▶ 기존 작업환경측정은 원료물질들의 MSDS 등을 참고하여 작업환경측정 유해인자를 결정하나, 폐플라스틱 열분해 공정은 폐기물을 대상으로 하는 특성상 MSDS를 통한 유해인자 결정이 매우 어려움.
- 플라스틱 사출공정 작업환경측정결과 검출된 유해인자
 - ▶ 플라스틱 사출공정의 작업환경측정결과에서 검출된 유해인자를 <표 III-9>에 나타내었음.
 - ▶ 플라스틱 사출공정의 온도는 100-200℃로, 폐플라스틱 열분해 공정에서도 검출될 가능성이 있음.

〈표 III-10〉 플라스틱 사출공정 작업환경측정 유해인자

물질명	CAS No.	노출기준		비고
		TWA	STEL	
톨루엔	108-88-3	50 ppm	150 ppm	생식독성 2
노말-초산 부틸	123-86-4	150 ppm	200 ppm	
시클로헥산	110-82-7	200 ppm	-	
디클로로메탄	75-09-2	50 ppm	-	발암성 2
포름알데히드	50-00-0	0.3 ppm	-	발암성 1A 생식세포 변이원성 2
시안화수소	74-90-8	-	C 4.7 ppm	Skin
노말-헥산	110-54-3	50 ppm	-	생식독성 2 Skin
아세톤	67-64-1	500 ppm	750 ppm	
메틸 이소부틸 케톤	108-10-1	50 ppm	75 ppm	발암성 2
테트라하이드로퓨란	109-99-9	50 ppm	100 ppm	발암성 2 Skin
스티렌	100-42-5	20 ppm	40 ppm	발암성 2 생식독성 2 Skin
이소프로필알코올	67-63-0	200 ppm	400 ppm	
크실렌 (오르토, 메타, 파라 이성체)	95-47-6 108-38-3 106-42-3	100 ppm	150 ppm	
1,2-디클로로에틸렌 (이염화아세틸렌)	540-59-0	200 ppm	-	
헵탄(n-헵탄)	142-82-5	400 ppm	500 ppm	
에틸벤젠	100-41-4	100 ppm	125 ppm	발암성 2
1,1-디클로로-1-플루오로에탄	1717-00-6	500 ppm	-	

- 본 연구 시,공단과의 협조를 통해 폐플라스틱 열분해시설 상용화 등록 업체 17개소 중 작업환경측정을 실시했던 업체들의 기존 작업환경측정 자료 검토 실시
- 측정을 실시한 물질 및 농도 수준, 측정 근로자의 위치, 작업환경측정 유해인자의 결정 근거 등을 검토해 공정별 유해인자를 파악하고 이후 노출평가에 활용

3) 폐플라스틱 열분해시설 현황 파악

- 한국순환자원유통지원센터에 등록된 17개업체의 폐플라스틱 처리 용량, 열분해 재생유 생산량, 열분해 수율, 열분해 방식 등의 현황을 파악
- 2023년 6월 기준, 한국순환자원유통지원센터 등록 회원사 17개소 및 본 연구진에서 추가로 파악한 업체 4개소에 대해 폐기물 처리량, 열분해 재생유, 열분해수율, 열분해 방식 등을 <표 III-11>에 나타내었음
 - ▶ 대부분 킬른-회분식 혹은 스크류-연속식 열분해 방식을 사용하고 있었고, A 업체의 경우 다른 업체들과 달리 밀폐식 전기열분해 방식을 통해 폐플라스틱 열분해 재생유를 생산하고 있었음

〈표 III-11〉 폐플라스틱 열분해시설 현황

순번	업체	폐기물처리량 (톤/년)	열분해 재생유 생산량(톤/년)	열분해 수율	열분해 방식
1	A	-	-	-	밀폐식 전기열분해
2	B	133	40	30.05%	컬른-회분식
3	C	707	234	37.57%	스크류-연속식
4	D	776	319	41.16%	컬른-회분식
5	E	1,402	589	42.02%	컬른-회분식
6	F	1,480	492	33.28%	컬른-회분식
7	G	875	-	-	컬른-회분식
8	H	-	-	-	컬른-회분식
9	I	-	-	-	스크류-연속식
10	J	911	155	17.00%	컬른-회분식
11	K	-	-	25.10%	컬른-회분식
12	L	1288	538	41.80%	컬른-회분식
13	M	-	-	23.05%	컬른-회분식
14	N	441	93	21.12%	컬른-회분식
15	O	1005	390	38.87%	컬른-회분식
16	P	1508	548	36.34%	컬른-회분식
17	Q	-	-	30.05%	컬른-회분식
18	R	3006	1100	36.60%	컬른-회분식
19	S	1270	533	42.02%	컬른-회분식
20	T	585	200	34.16%	컬른-회분식
21	U	634	270	42.64%	컬른-회분식

4) 폐플라스틱 열분해시설 작업 생태계조사

- A, B, C, D, E, F 6개 업체의 열분해시설 현장을 방문하여 작업 특성을 파악하였음
- ▶ 현장 생태계 조사는 <표 III-12>과 같은 체크리스트를 활용해 진행하였음

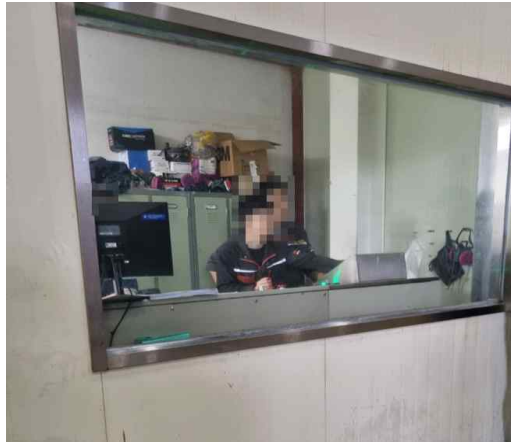
<표 III-12> 폐플라스틱 열분해시설 현장 생태계조사 체크리스트

구분	항목
규모 및 특성	종사자 수 및 특성(근속 년수, 정규직 여부, 성별 등)
	안전보건관리 담당자 지정 여부
	최대 폐기물 처리량
	현재 폐기물 처리량
	열분해 수율(열분해유 생산량)
	열분해 방식 및 온도
	생산 품목
	한 공정(cycle)당 걸리는 시간
	폐플라스틱 원료 종류
	폐플라스틱 입수 경로
	폐플라스틱 열분해 폐기물 처리
업무	주요 업무 내용
	하루 근무 시간, 형태 및 패턴
	근무 중 열분해 공정 출입 시간 및 횟수
	작업 시 보호구 착용 여부
기타 안전보건 관련	작업환경측정 및 특수건강진단 실시 여부
	안전보건관련 교육 이수 여부
	기타 안전보건관련 조치 실시 여부

- A업체([그림 III-19] 참조)
 - ▶ A업체는 밀폐식 전기 열분해 설비를 통해 폐플라스틱으로부터 열분해유 생산을 진행하고 있었음
 - ▶ 작업자는 정상작업 시 1명이 근무하며, 열분해설비 근처에는 설비 작동 오류 및 비상시에는 근무 중 전혀 접근하지 않으며, 조작실에서 설비 상태를 점검하며 전자식으로 설비를 가동하였음
 - ▶ A업체의 경우 정상적인 공정 가동이 아닌 열분해설비에 대한 사전 테스트를 진행하는 중으로 상세한 생태계조사는 불가하였음



〈밀폐식 열분해설비〉



〈조작실〉

[그림 III-19] A업체 열분해시설

- B업체(<표 III-13>, [그림 III-20] 참조)
 - ▶ B업체의 경우 폐플라스틱 열분해유 전문 생산업체가 아닌, 열분해시설 개발 업체와 협업하여 운영되고 있는 업체로 다른 업체들과 비교해 열분해시설의 가동률이 떨어지는 특징을 보임
 - ▶ 자체 정제시설을 통해 열분해유를 중질/경질 납사로 분류하여 생산 중에 있으며 보다 상세한 증류는 타 업체를 이용하고 있음

〈표 III-13〉 B업체 생태계조사

구분	항목	내용
규모 및 특성	종사자 수 및 특성(근속 연수, 정규직 여부, 성별 등)	5명, 전원 남성, 근속연수 평균 1년, 1년 계약직
	안전보건관리 담당자 지정 여부	X
	최대 폐기물 처리량	480톤/월
	현재 폐기물 처리량	4톤/1회, 1개월에 10회 가동
	열분해 수율(열분해유 생산량)	32~35%
	열분해 방식 및 온도	펠른-회분식, 250~300℃
	생산 품목	중질/경질 납사
	한 공정(cycle)당 걸리는 시간	14~15시간
	폐플라스틱 원료 종류	비닐, 생활폐기물
	폐플라스틱 입수 경로	생활폐기물 취급 업체로부터 공급
	폐플라스틱 열분해 폐기물 처리	전문 폐기물 처리 업체 이용
업무	주요 업무 내용	열분해기 온도 체크, 모니터링, 관리 시스템에 데이터 입력, 원료 투입, 잔재 처리 등
	하루 근무 시간, 형태 및 패턴	8시간 근무, 4조 3교대
	근무 중 열분해 공정 출입 시간 및 횟수	30분에 1회, 온도 체크 및 데이터 입력
	작업 시 보호구 착용 여부	안전모, 방독면, 방진마스크 등 착용
기타 안전보건 관련	작업환경측정 및 특수건강진단 실시 여부	X
	안전보건관련 교육 이수 여부	1달에 1회 자체교육
	기타 안전보건관련 조치 실시 여부	X



[그림 III-20] B업체 열분해시설

- C업체(〈표 III-14〉, [그림 III-21] 참조)
 - ▶ C업체의 경우, 다른 조사 대상 업체들과 다르게 연속식 열분해설비를 운영 중에 있음
 - 연속식 열분해설비의 특징으로, 작업이 일정 주기의 사이클을 갖는 대신 지속적으로 폐플라스틱을 열분해설비로 투입하여 열분해를 진행함
 - ▶ 또한 다른 업체들과 다르게 폐기물을 재처리해 판매하기 때문에 폐기물의 발생량이 매우 적음

〈표 III-14〉 C업체 생태계조사

구분	항목	내용
규모 및 특성	종사자 수 및 특성(근속 년수, 정규직 여부, 성별 등)	15명, 전원 남성, 근속년수 평균 3.5년, 정규직
	안전보건관리 담당자 지정 여부	업무 관리자가 겸임
	최대 폐기물 처리량	200톤/월
	현재 폐기물 처리량	38톤/일
	열분해 수율(열분해유 생산량)	52%
	열분해 방식 및 온도	연속식, 350℃
	생산 품목	나프타, 중질유, 차(char)
	한 공정(cycle)당 걸리는 시간	2시간
	폐플라스틱 원료 종류	생활폐기물
	폐플라스틱 입수 경로	지자체로부터 공급
	폐플라스틱 열분해 폐기물 처리	X
업무	주요 업무 내용	설비 모니터링, 지게차 및 크레인 운전
	하루 근무 시간, 형태 및 패턴	8시간 근무, 4조 3교대
	근무 중 열분해 공정 출입 시간 및 횟수	2시간에 1회
	작업 시 보호구 착용 여부	방진마스크, 안전모, 안전화 착용
기타 안전보건 관련	작업환경측정 및 특수건강진단 실시 여부	X
	안전보건관련 교육 이수 여부	자체교육
	기타 안전보건관련 조치 실시 여부	위험성평가 관련 컨설팅 진행 중



[그림 III-21] C업체 열분해설비

- D업체 및 E업체(〈표 III-15, 16〉, [그림 III-22, 23] 참조)
 - ▶ D업체와 E업체는 인근 지역에 위치한 업체들로, 생태계 조사에서 비슷한 양상을 보였음
 - ▶ 열분해공정 진행 시 자연냉각 과정에서는 작업자가 상주하지 않고 진행하고 있었음
 - ▶ 생산된 열분해유는 별도의 정제 없이 그대로 판매를 진행 중임

〈표 III-15〉 D업체 생태계조사

구분	항목	내용
규모 및 특성	종사자 수 및 특성(근속 년수, 정규직 여부, 성별 등)	8명, 전원 남성, 평균 근속년수 1년, 전원 정규직
	안전보건관리 담당자 지정 여부	X
	최대 폐기물 처리량	16톤/일
	현재 폐기물 처리량	15톤/일
	열분해 수율(열분해유 생산량)	20~50%
	열분해 방식 및 온도	펠른-회분식, 최대 330℃
	생산 품목	열분해유(별도의 정제 또는 제품 없음)
	한 공정(cycle)당 걸리는 시간	냉각 포함 24시간
	폐플라스틱 원료 종류	생활폐기물
	폐플라스틱 입수 경로	재활용업체로부터 매입
	폐플라스틱 열분해 폐기물 처리	전문 폐기물 처리 업체 이용
업무	주요 업무 내용	열분해기 온도 관리, 지게차 운전
	하루 근무 시간, 형태 및 패턴	하루 8시간 근무, 2조 2교대
	근무 중 열분해 공정 출입 시간 및 횟수	최소 1명 상주(냉각 시 제외)
	작업 시 보호구 착용 여부	안전모 착용
기타 안전보건 관련	작업환경측정 및 특수건강진단 실시 여부	X
	안전보건관련 교육 이수 여부	1년에 1회 전문업체 정기교육
	기타 안전보건관련 조치 실시 여부	자체 위험성평가 실시

〈표 III-16〉 E업체 생태계조사

구분	항목	내용
규모 및 특성	종사자 수 및 특성(근속 연수, 정규직 여부, 성별 등)	17명, 전원 남자, 평균 근속연수 2.5년, 전원 정규직
	안전보건관리 담당자 지정 여부	X
	최대 폐기물 처리량	48톤/일
	현재 폐기물 처리량	48톤/일
	열분해 수율(열분해유 생산량)	42%
	열분해 방식 및 온도	펠른-회분식, 310~320℃
	생산 품목	열분해유(별도의 정제 또는 제품 없음)
	한 공정(cycle)당 걸리는 시간	냉각 포함 24시간
	폐플라스틱 원료 종류	생활폐기물
	폐플라스틱 입수 경로	재활용업체로부터 매입
	폐플라스틱 열분해 폐기물 처리	전문 폐기물 처리 업체 이용
업무	주요 업무 내용	열분해기 온도 관리, 원료 입고, 폐기물 처리, 지게차 운전
	하루 근무 시간, 형태 및 패턴	하루 8시간 근무, 4조 4교대
	근무 중 열분해 공정 출입 시간 및 횟수	최소 1명 상주(냉각 시 제외)
	작업 시 보호구 착용 여부	방진마스크 착용
기타 안전보건 관련	작업환경측정 및 특수건강진단 실시 여부	X
	안전보건관련 교육 이수 여부	자체교육
	기타 안전보건관련 조치 실시 여부	X

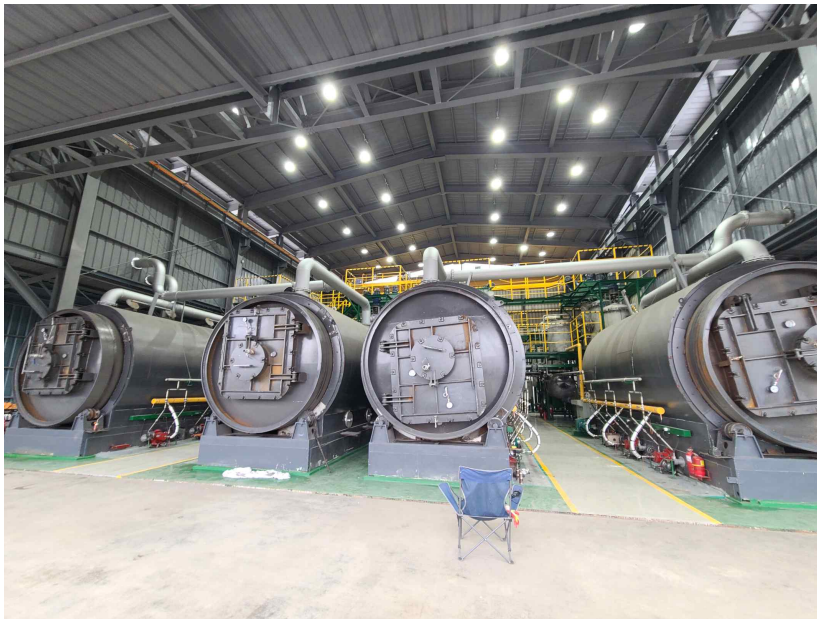


[그림 III-22] D업체 열분해설비



[그림 III-23] E업체 열분해설비

- F업체(<표 III-17>, [그림 III-24])
 - ▶ F업체는 안전관리담당자 지정, 작업환경측정 및 특수건강진단 실시 등 안전보건관리 조치를 시행하고 있었음
 - 작업환경측정 항목은 고열이며, 과거에는 소음도 측정하였으나 지속적인 기준값 미만으로 측정 항목에서 제외하였음
 - 특수건강진단 항목은 소음성 난청 및 호흡기(분진)이며 그 외 화학물질이나 다른 항목에 대한 검진은 실시하고 있지 않음
 - ▶ F업체는 생태계조사 당시 열분해설비 증축 후 시운전을 하는 단계로, 설비 증축 전 열분해 수율은 평균 33%였으나 현재 가동률 및 열분해 수율은 조사가 불가하였음



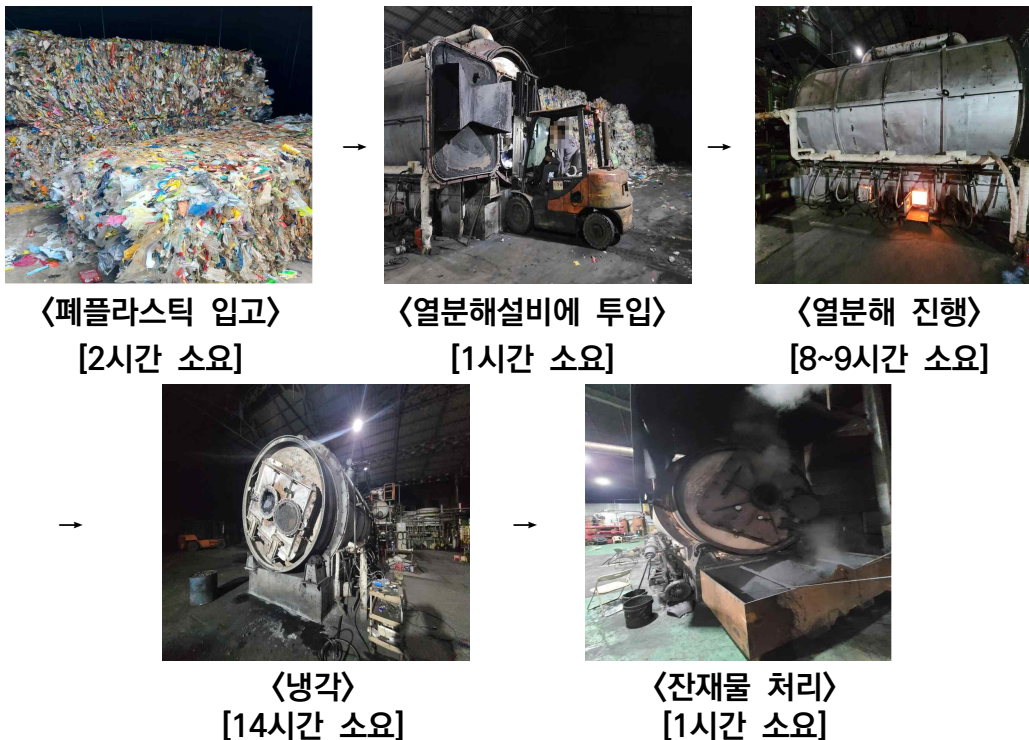
[그림 III-24] F업체 열분해설비

〈표 III-17〉 F업체 생태계조사

구분	항목	내용
규모 및 특성	종사자 수 및 특성(근속 년수, 정규직 여부, 성별 등)	8명(남성 6명, 여성 2명), 평균 근속년수 3년, 전원 정규직
	안전보건관리 담당자 지정 여부	안전관리담당자 지정
	최대 폐기물 처리량	40톤/일
	현재 폐기물 처리량	-
	열분해 수율(열분해유 생산량)	-
	열분해 방식 및 온도	펠른-회분식, 최대 400℃
	생산 품목	열분해유(별도의 정제 또는 제품 없음)
	한 공정(cycle)당 걸리는 시간	냉각 포함 24시간
	폐플라스틱 원료 종류	생활폐기물
	폐플라스틱 입수 경로	유통지원센터로부터 매입
	폐플라스틱 열분해 폐기물 처리	전문 폐기물 처리 업체 이용
업무	주요 업무 내용	열분해기 온도 관리, 지게차 운전
	하루 근무 시간, 형태 및 패턴	하루 9시간 근무, 2조 2교대
	근무 중 열분해 공정 출입 시간 및 횟수	최소 1명 상주(냉각 시 제외)
	작업 시 보호구 착용 여부	마스크 착용
기타 안전보건 관련	작업환경측정 및 특수건강진단 실시 여부	실시 중
	안전보건관련 교육 이수 여부	1년에 1회 공단에 교육 의뢰 + 자체교육
	기타 안전보건관련 조치 실시 여부	X

- 폐플라스틱 열분해업체 작업 생태계조사를 정리하면 다음과 같음
 - ▶ 대부분의 업체는 10명 내외 정도의 규모로 운영중에 있으며, 정규직의 비율이 높았으며 규모가 작아 별도의 안전보건관리 담당자는 지정하지 않는 경우가 많고, 대표 혹은 관리자가 업무를 담당하고 있었음
 - ▶ 대부분의 업체에서 열분해유 생산량을 늘리기 위해 열분해시설의 최대 처리량으로 열분해를 진행하고 있었음
 - ▶ 열분해 수율은 입고되는 원료의 질, 수분 함유량 등에 따라 대략 10%p 가량 변동을 보임
 - ▶ 열분해 온도는 300~350℃ 범위까지 가열시키며, 가열 방식(계단식 단계별 혹은 목표 온도까지 가열 등)은 업체마다 상이함
 - ▶ 모든 업체에서 열분해 시 발생하는 가스를 열분해시설의 가열원으로 이용하고 있었음
 - 초기 점화에는 도시가스를 이용하며, 이후 열분해가 진행되며 열분해 가스가 발생하면 해당 열분해가스를 이용하여 열분해기 가열을 진행
 - ▶ 폐플라스틱 원료는 재활용업체를 이용하거나 지자체와 협약을 맺어 공급받고 있어 별도의 선별처리는 하지 않고 그대로 열분해기에 투입
 - ▶ C업체를 제외하고 폐기물은 전문 폐기물 처리 업체를 이용해 처리하고 있었음
 - ▶ 주요 업무 내용은 모든 업체에서 동일하게 열분해기 온도 관리, 원료 입고, 폐기물 처리, 지게차 및 크레인 운전 등이었음
 - ▶ 열분해 공정의 경우, 원료 투입 -> 점화 -> 열분해 진행 -> 냉각 -> 잔재물 처리 -> 원료 투입의 과정을 거치며 모든 과정을 포함해 24시간이 되도록 조절하고 있었음
 - 냉각의 경우, 별도의 냉각장치는 없이 자연냉각을 시키며 해당 과정에선 직원이 상주하지 않는 경우가 많았음
 - ▶ 대부분 하루 8시간 근무하며, 업체에 따라 24시간 직원이 상주하거나 열분해기가 가동되는 중에만 직원이 상주하는 방식으로 나뉨

- ▶ 작업 시 방진마스크, 방독마스크, 안전모 등 보호구의 착용률이 높았음
- ▶ F업체를 제외한 업체에서 작업환경측정 및 특수건강진단은 실시하지 않았으며, 안전보건관련 교육의 경우 대부분 자체교육을 실시하였음
- ▶ 기타 안전보건관련 조치로는 일부 업체에서 위험성평가를 진행하고 있었음
- ▶ 생태계 조사를 통해 정리한 폐플라스틱 열분해처리 공정 순서는 다음 [그림 III-25]와 같음



[그림 III-25] 폐플라스틱 열분해처리 공정 순서

- 생태계 조사 결과, 열분해시설의 종류에 따라 내용이 비슷한 것을 확인하였으며, 조사 대상 모든 업체들이 50인 미만의 소규모 형태였으며 대부분 특별한 안전보건관리 조치는 이루어지지 않았음

- 생태계조사 결과, 가장 많은 유해인자에 노출될 것으로 생각되는 공정은 잔재물 처리 공정으로 사료됨. 잔재물 처리 공정의 진행 과정은 다음과 같음
 - ▶ 투입구 개폐
 - ▶ 잔재물 수거
 - 열분해기가 회전하며 잔재물들을 투입구 쪽으로 모아주며, 잔재물 수거용 통에 잔재물이 적재됨
 - 기본적으로 자동으로 잔재물이 수거되나 적재되는 잔재물의 정리, 투입구 관리, 만약 잔재물 수거용 통이 가득 찰 경우 교체 등의 작업을 위해 작업자들이 옆에서 상주해 있음
 - ▶ 잔재물 수거 마무리
 - 자동으로 수거되는 잔재물이 더 이상 나오지 않는 시점으로 투입구 근처에서 머물러 있는 일부 잔재물들은 수공구 등을 사용해 열분해기 안에 들어가지 않고 처리
 - ▶ 열분해기 재정비(수개월에 1회 주기)
 - 열분해기 내부에 쌓이는 찌꺼기들을 제거하기 위해 업체에 따라 3개월 ~ 6개월에 1회 빈도로 열분해기 내부에 작업자가 직접 들어가서 잔재물들을 제거
 - 열분해기 재정비 작업은 열분해기의 투입구를 완전 개방한 후 이루어지나 열분해기 내부에 작업자가 직접 들어가서 작업을 하기 때문에 밀폐작업에 해당할 가능성이 있음

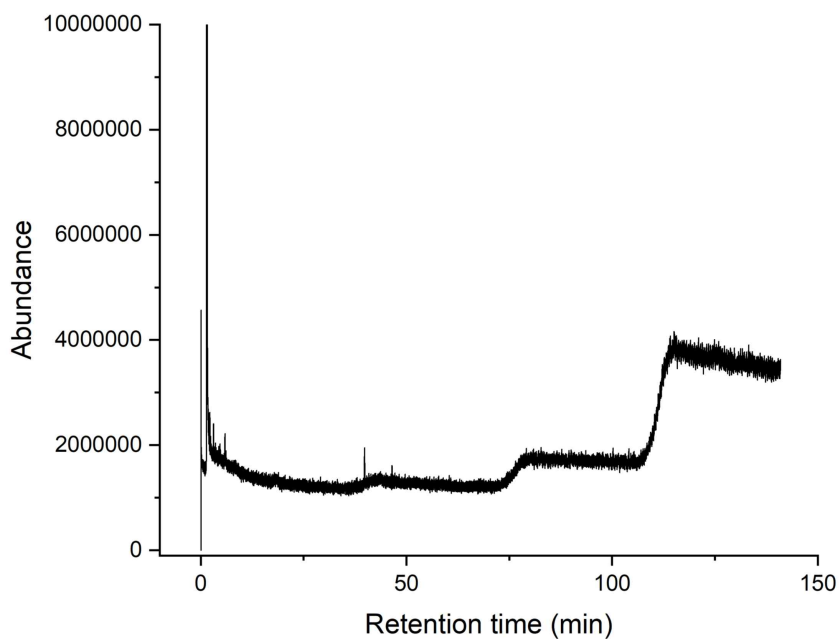
2. 폐플라스틱 열분해시설 상용화 업체의 작업장 유해인자 현장 조사

1) 사업장 공기시료의 GC/MS 분석을 통한 유해인자 파악

- C, D, E 세 업체에 대해 공정 진행 중 공기시료를 포집하여 GC/MS 분석을 통해 열분해유 생산 과정 중 발생하는 유해인자들을 정성 분석하였음
- 공기시료 포집은 가장 많은 유해인자가 노출될 것으로 생각되는 잔재물 처리 작업 및 발생 가스의 배출구에서 수행함. E 업체는 잔재물 처리 작업에 대해 2개 시료를 포집하여 총 7개(잔재물 처리 작업 4개 & 가스 배출구 3개) 시료를 분석하였음
- 공기 시료 포집 후 GC/MS를 통해 분석한 결과는 다음 <표 III-18~24> 및 [그림 III-26~32]와 같음
 - ▶ GC/MS 분석 결과 그래프의 경우, Retention time 0~2분 부근에는 GC/MS에 시료를 투입하는 과정에서 높은 피크값을 보임. 그러나 해당 피크값이 시료 내 유기용제 물질들의 피크값에 비해 지나치게 높아, 그래프에서는 축소시켜 표기하였음
 - ▶ 또한 Retention time 100분 이후는 폐플라스틱 열분해 과정에서 발생한 물질이 아닌 배경물질 혹은 GC/MS 컬럼 내에 존재하는 방해물질의 피크값으로 판단되어 분석에선 제외하였음

〈표 III-18〉 GC/MS 정성분석 결과 - C업체 잔재물 처리

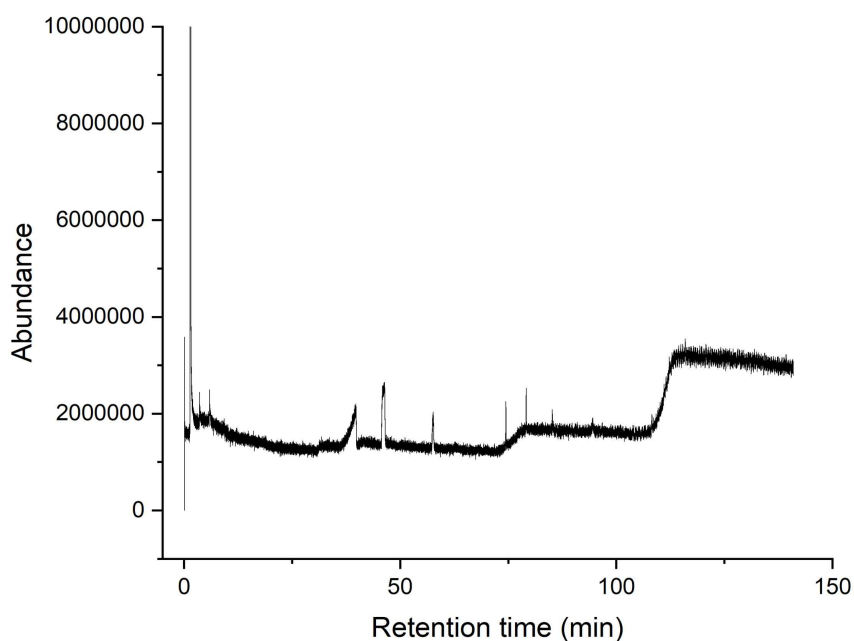
Retention time	물질명	CAS No.	Prob. (%)
1.865	1-methyldodecylamine	13205-57-7	6.04
2.229	2-cyanosuccinonitrile	39805-98-6	65.43
3.117	benzeneethaneamine, 3,4-benzyloxy-2,5-difluoro-?hydroxy -N-methyl-	152434-85-0	6.27
5.899	phenol	108-95-2	3.01
39.852	octasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15 -hexadecamethyl-	19095-24-0	30.59



[그림 III-26] GC/MS 정성분석 결과 - C업체 잔재물 처리

〈표 III-19〉 GC/MS 정성분석 결과 - C업체 배출구

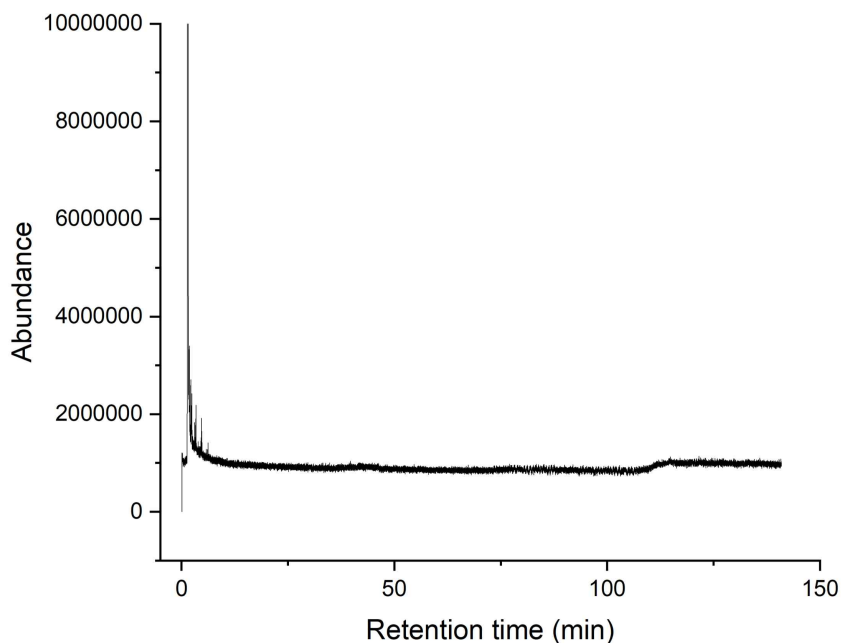
Retention time	물질명	CAS No.	Prob. (%)
3.575	cyclotrisiloxane, hexamethyl-	541-05-9	48.64
5.918	cyclotetrasiloxane, octamethyl-	556-67-2	61.75
39.714	hexasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethyl-	995-82-4	28.34
46.239	octasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl	19095-24-0	30.22
57.616	heptasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13-tetradecamethyl	19095-23-9	32.53
74.528	heptasiloxane, hexadecamethyl-	541-01-5	42.99
85.302	benzoic acid, 4-methyl-2-trimethylsilyloxy-,trimethylsilyl ester	0-00-0	15.47



[그림 III-27] GC/MS 정성분석 결과 - C업체 배출구

〈표 III-20〉 GC/MS 정성분석 결과 - D업체 잔재물 처리

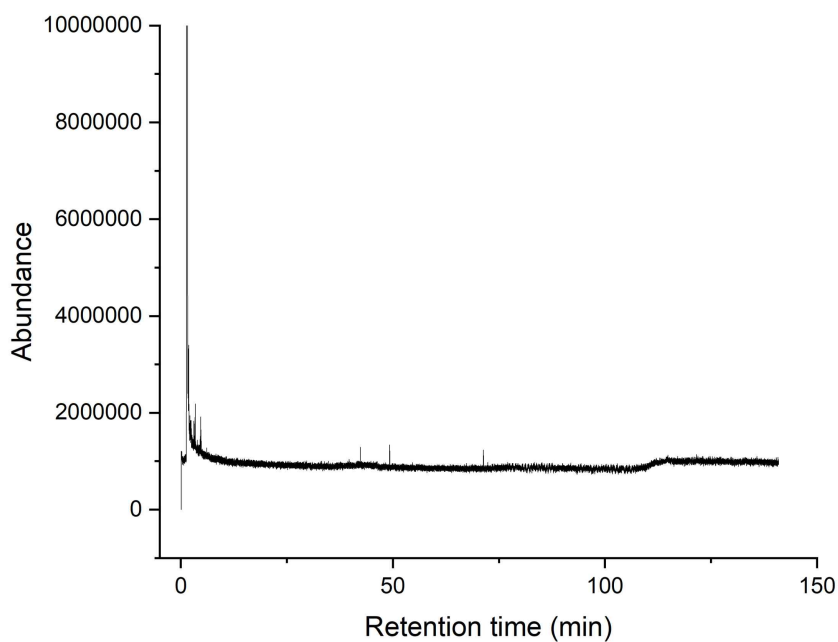
Retention time	물질명	CAS No.	Prob. (%)
1.846	1-Hexane	592-41-6	19.54
2.015	cyclopentane, 2-methyl	96-37-7	16.34
2.132	cydopentene, 3-methyl-	1120-62-3	5.68
2.202	benzene	71-43-2	62.55
2.429	hexane	589-34-4	58.56
2.432	hexane, 3-methyl-	589-34-4	26.04
2.671	cydohexane, methyl-	108-87-2	16.28
3.079	toluene	108-88-3	29.59
3.401	octane	111-65-9	19.38
4.22	ethylbenzene	100-41-4	6.76
4.722	nonane	111-84-2	20.89
5.867	cydotetrasiloxane, octamethyl-	556-67-2	69.48
6.241	decane	124-18-5	8.33



[그림 III-28] GC/MS 정성분석 결과 - D업체 잔재물 처리

〈표 III-21〉 GC/MS 정성분석 결과 - D업체 배출구

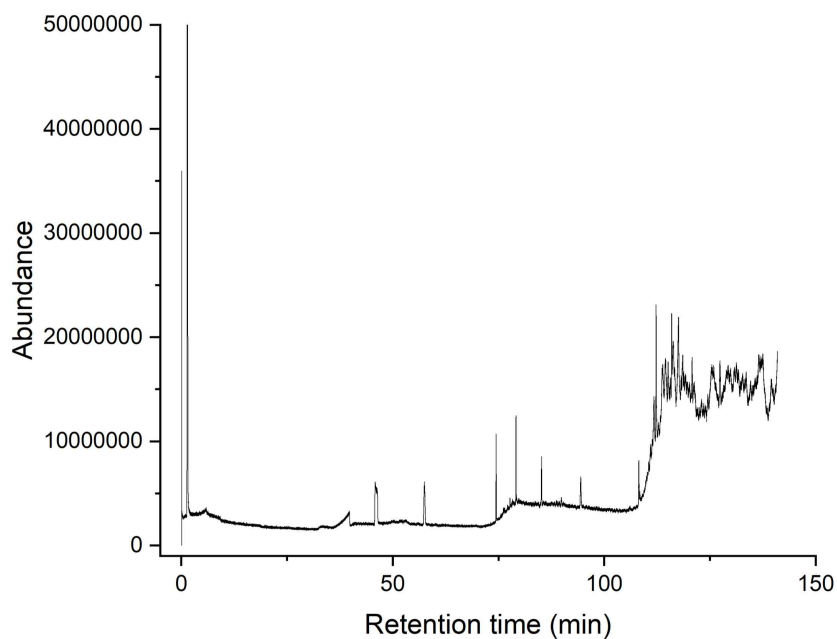
Retention time	물질명	CAS No.	Prob. (%)
4.243	cyclotrisiloxane, hexamethyl-	541-05-9	31.21
42.375	octasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl	19095-24-0	23.18
49.240	heptasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13-tetradecamethyl	19095-23-9	24.58
71.383	benzoic acid, 4-methyl-2-trimethylsilyloxy-,trimethylsilyl ester	0-00-0	11.24



[그림 III-29] GC/MS 정성분석 결과 - D업체 배출구

〈표 III-22〉 GC/MS 정성분석 결과 - E업체 잔재물 처리 1

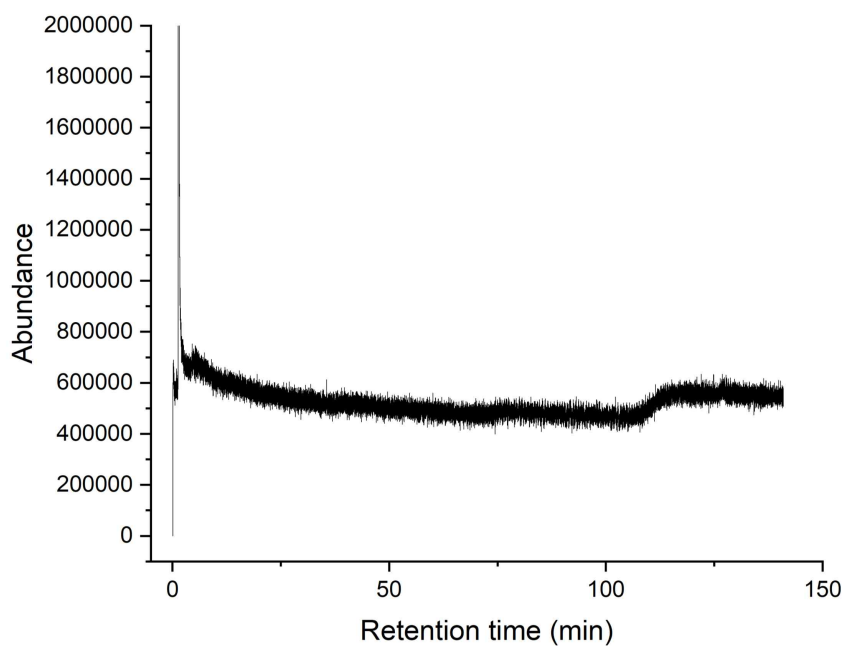
Retention time	물질명	CAS No.	Prob. (%)
4.264	benzoic acid, 4-methyl-2-trimethylsilyloxy-, trimethylsilyl ester	0-00-0	20.91
5.936	pentasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethyl-	995-83-5	12.7
45.904	octasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl-	19095-24-0	24.22
76.325	octadecanal, 2-bromo-	56599-95-2	3.88
85.263	heptasiloxane, hexadecamethyl-	541-01-5	45.81
108.29	hexasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethyl-	995-82-4	8.29



[그림 III-30] GC/MS 정성분석 결과 - E업체 잔재물 처리 1

〈표 III-23〉 GC/MS 정성분석 결과 - E업체 잔재물 처리 2

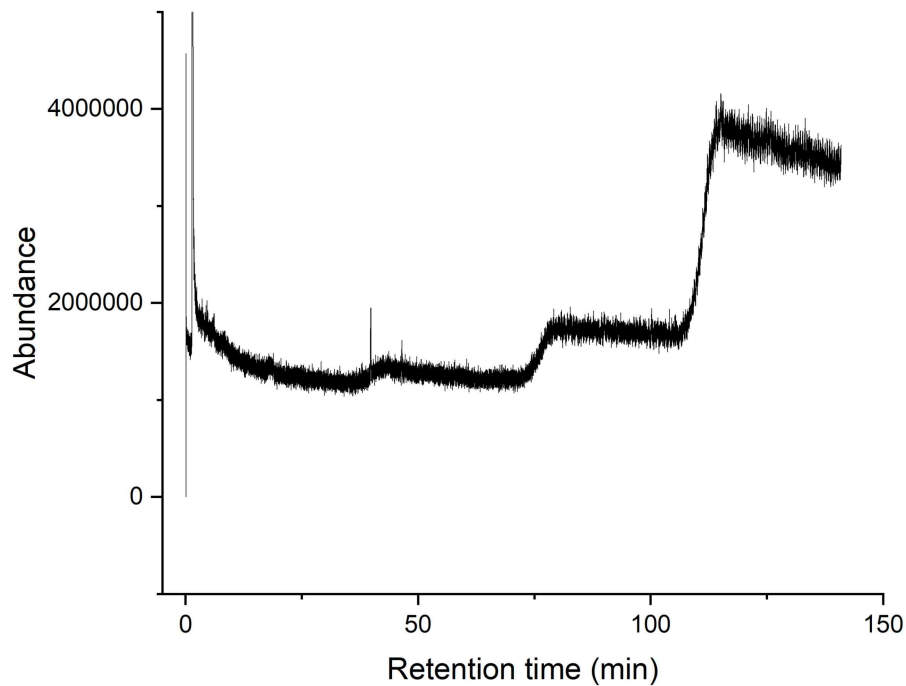
Retention time	물질명	CAS No.	Prob. (%)
2.188	(n-(-2-acetamido))-2-aminoethanesulfonic acid	7365-82-4	40.33
5.486	cydotetrasiloxane, octamethyl-	556-67-2	34.03
19.239	hexanal	66-25-1	7.48
35.97	2,4-Diaminotolune	95-80-7	16.01



[그림 III-31] GC/MS 정성분석 결과 - E업체 잔재물 처리 2

〈표 III-24〉 GC/MS 정성분석 결과 - E업체 배출구

Retention time	물질명	CAS No.	Prob. (%)
38.521	octasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl	19095-24-0	23.18
46.470	heptasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13-tetradecamethyl	19095-23-9	24.58
101.38	hexasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethyl-	995-82-4	4.81



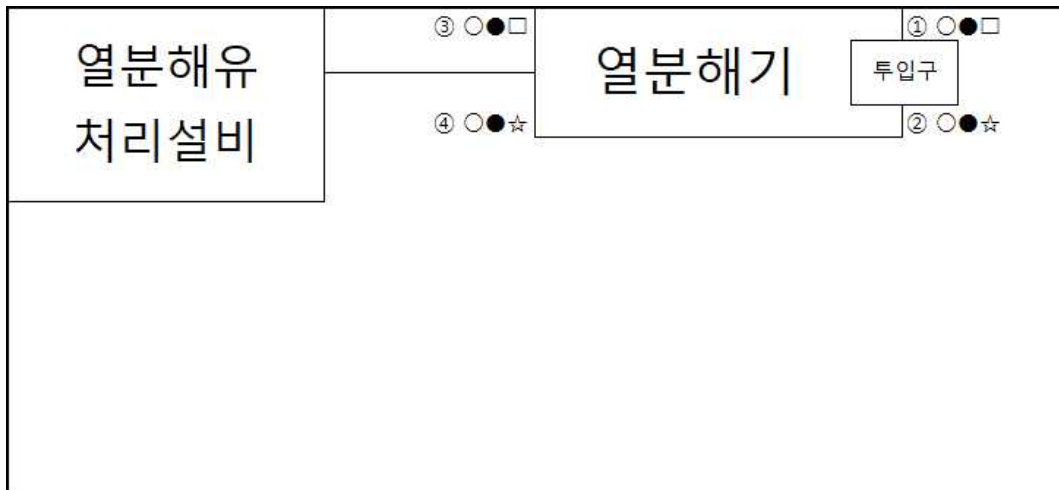
[그림 III-32] GC/MS 정성분석 결과 - E업체 배출구

- GC/MS 분석 결과, 전체적으로 실록산(siloxane)류 물질들이 분석되었음. 실록산류 물질들은 잔재물 처리 및 배출구 시료 모두에서 검출되어 배경농도 수준으로 존재하는 것으로 판단됨

- ▶ 그러나 C업체 잔재물에서는 신뢰도가 낮지만 Phenol이, D업체 잔재물처리에서는 다른 업체들의 분석 결과와 다르게 Benzene, Toluene 등의 물질들이 분석되었음
 - ▶ 다른 업체들에서는 분석되지 않은 것으로 보아 D업체만의 특이사항으로 볼 수도 있으나, 특정 상황에서는 폐플라스틱 열분해처리 과정에서 Benzene, Toluene 등이 발생할 수 있는 것으로 판단됨
 - ▶ 배출구 지점의 시료 분석 결과, 몇몇 물질들이 검출되었으나 비교적 다양한 물질들이 검출된 잔재물 처리 공정 시료와 달리 실록산류가 주로 검출되어 배경 농도 수준인 것으로 판단됨. 이는 대기환경보전법의 규제에 의해 조사 대상 업체들이 전반적으로 집진, 스크러버 등 대기오염물질 처리 시스템을 적절하게 운영하고 있어 나타난 결과라 사료됨
-
- 정성분석 결과, 검출된 대부분의 물질들이 신뢰도가 낮게 분석되었음. 이는 시료 포집 시 사용한 Tedlar bag 방식과 포집된 공기 시료 내 유기용제 물질들의 저농도가 원인인 것으로 생각됨
 - ▶ 일반적으로 벌크(bulk) 시료를 분석하거나 흡착관을 이용해 특정 물질의 존재 여부를 판단할 경우, 신뢰도 90 이상을 검출로 보는 경우가 많음
 - ▶ 그러나 본 연구에서는 사업장의 공기를 Tedlar bag으로 포집해 특정 물질의 존재 여부가 아닌 시료 내에 존재하는 물질들의 종류를 폭넓게 보고자 하였음. 이러한 분석은 간편하게 다양한 종류의 물질들을 분석할 수 있다는 장점이 있으나 물질들의 농도가 저농도일 경우 신뢰도가 낮게 분석된다는 단점이 있음
 - ▶ 따라서 본 정성분석의 결과는 해당 물질들이 시료 내 존재할 수 있는 가능성을 보여준다는 의미를 가지며, 보다 정확한 존재 여부 및 농도는 차후 정량적 평가가 필요할 것으로 사료됨

2) 근로자 노출평가

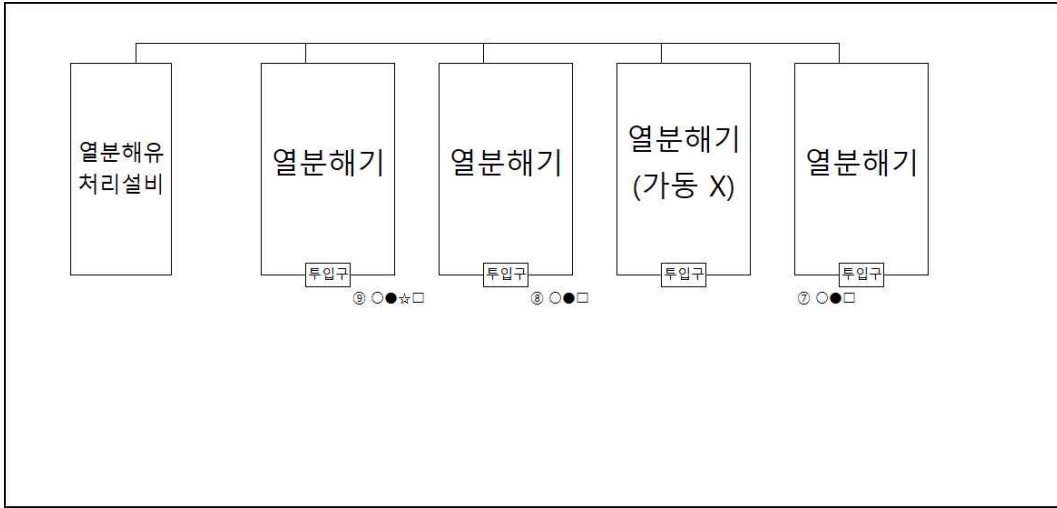
- C, D, E 세 업체에 대해 공정 진행 중 지역시료(펌프) 및 개인시료(패시브 샘플러)를 통한 노출평가를 진행하였음. 각 업체별 지역시료 측정 위치는 다음 [그림 III-33~35]과 같음



[그림 III-33] C업체 노출평가 지역시료 측정위치



[그림 III-34] D업체 노출평가 지역시료 측정위치



[그림 III-35] E업체 노출평가 지역시료 측정위치

- ☆ : 총분진 및 PM_{2.5}
- : 유기용제류 물질
- : 산류 물질
- : 유기용제류 물질용 패시브 샘플러

- 근로자 노출평가 측정 결과는 다음 <표 III-25>과 같음

<표 III-25> 근로자 노출평가 측정 결과

업체명	측정 포인트	종류	항목	결과
C업체	1(지역)	흡착관(유기용제)	Ethyl acetate	0.1570 ppm
			Benzene	0.0069 ppm
			Toluene	0.0618 ppm
			Ethyl benzene	0.1061 ppm
			Xylene	0.3731 ppm
		흡착관(산류)	황산	N.D
			인산	N.D
	2(지역)	흡착관(유기용제)	Ethyl acetate	0.1566 ppm
			Benzene	0.0053 ppm
			Toluene	0.0604 ppm
			Ethyl benzene	0.1054 ppm
			Xylene	0.3719 ppm
		흡착관(산류)	황산	N.D
			인산	N.D
		입자상 물질	총분진	0.2311 mg/m ³
			초미세먼지(PM _{2.5})	0.0936 mg/m ³
	3(지역)	흡착관(유기용제)	Ethyl acetate	0.1685 ppm
			Benzene	0.0063 ppm
			Toluene	0.0656 ppm
			Ethyl benzene	0.1134 ppm
			Xylene	0.4019 ppm
		흡착관(산류)	황산	N.D
			인산	N.D
	4(지역)	흡착관(유기용제)	Ethyl acetate	0.1664 ppm
			Benzene	0.0060 ppm
			Toluene	0.0643 ppm
			Ethyl benzene	0.1120 ppm
			Xylene	0.3968 ppm
		흡착관(산류)	황산	N.D
			인산	N.D
		입자상 물질	총분진	0.2125 mg/m ³
			초미세먼지(PM _{2.5})	0.0878 mg/m ³
	개인 시료	패시브 샘플러	혼합유기	N.D
		패시브 샘플러	혼합유기	N.D

〈표 III-24〉 근로자 노출평가 측정 결과(계속)

업체명	측정 포인트	종류	항목	결과
D업체	5(지역)	흡착관(유기용제)	n-Hexane	0.0686 ppm
			Ethyl acetate	0.3552 ppm
			Benzene	0.2887 ppm
			Toluene	0.0652 ppm
			Xylene	0.0053 ppm
		흡착관(산류)	황산	N.D
			인산	N.D
			질산	N.D
			염산	N.D
	6(지역)	흡착관(유기용제)	n-Hexane	0.1004 ppm
			Ethyl acetate	0.4064 ppm
			Benzene	0.1678 ppm
			Toluene	0.0594 ppm
			Xylene	0.0107 ppm
		흡착관(산류)	황산	N.D
			인산	N.D
			질산	N.D
			염산	N.D
		입자상 물질	총분진	0.3754 mg/m ³
			초미세먼지(PM _{2.5})	0.1375 mg/m ³
	개인 시료	패시브 샘플러	혼합유기	N.D
		패시브 샘플러	혼합유기	N.D

〈표 III-24〉 근로자 노출평가 측정 결과(계속)

업체명	측정 포인트	종류	항목	결과
E업체	7(지역)	흡착관(유기용제)	n-Hexane	0.0358 ppm
			Ethyl acetate	0.0290 ppm
			Benzene	0.0597 ppm
			Toluene	0.0281 ppm
			Xylene	0.0032 ppm
		흡착관(산류)	황산	N.D
			인산	N.D
			질산	N.D
			염산	N.D
	8(지역)	흡착관(유기용제)	n-Hexane	0.0383 ppm
			Ethyl acetate	0.0304 ppm
			Benzene	0.0616 ppm
			Toluene	0.0348 ppm
			Ethyl benzene	0.0014 ppm
			Xylene	0.0043 ppm
		흡착관(산류)	황산	N.D
			인산	N.D
			질산	N.D
			염산	0.0082 mg/m ³

〈표 III-24〉 근로자 노출평가 측정 결과(계속)

업체명	측정 포인트	종류	항목	결과
E업체	9(지역)	흡착관(유기용제)	n-Hexane	0.0524 ppm
			Acetone	0.9174 ppm
			Ethyl acetate	0.3066 ppm
			Benzene	0.0402 ppm
			Toluene	0.0225 ppm
			Ethyl benzene	0.0037 ppm
			Xylene	0.0042 ppm
		흡착관(산류)	황산	N.D
			인산	N.D
			질산	N.D
			염산	N.D
		입자상 물질	총분진	0.3425 mg/m ³
			초미세먼지(PM _{2.5})	0.1194 mg/m ³
	개인 시료	패시브 샘플러	혼합유기	N.D
		패시브 샘플러	혼합유기	N.D
		패시브 샘플러	혼합유기	N.D

- 지역시료 노출수준 측정결과, 흡착관(유기용제)에서는 모든 측정포인트에서 검출한계 이상으로 나타남. 흡착관(산류)의 경우 한 경우를 제외하면 모든 분석에서 불검출되었음
- ▶ 대부분의 분석값은 1 ppm 미만의 낮은 값을 나타내었으나 D, E업체의 경우 Ethyl acetate, Ethyl benzene, n-Hexane, Xylene, Isobutyl acetate 등의 물질이 1 ppm 이상으로 분석되었음. 또한 Benzene의 경우 1 ppm을 넘진 않았으나 D 업체에서 다른 업체들에 비해 높은 분석값을 나타내 GC/MS 정성분석 결과와 동일한 경향을 보였음
- 개인시료로 부착한 패시브 샘플러 분석 결과, 모든 시료에서 유기용제류가 불검출되었음

- ▶ 지역시료 흡착관 시료 및 패시브 샘플러에서는 유기용제류가 검출된 결과와 비교하면 발생하는 유기용제류에 비해 개인노출이 적은 것으로 판단됨
 - ▶ 그러나 패시브 샘플러를 이용한 개인 노출평가는 폐플라스틱 열분해 업체 종사자들의 업무 형태를 고려해 일반적인 펌프 개인시료의 대안으로 선택한 것으로, 향후 펌프를 이용한 개인시료 측정 및 분석이 필요할 것으로 사료됨
-
- 지역시료로 분석한 입자상 물질(총분진, $PM_{2.5}$)의 중량분석 결과 총분진의 경우 0.2~0.37 mg/m³ 수준으로, $PM_{2.5}$ 의 경우 0.08 ~ 0.13 mg/m³ 수준으로 평가되었음
 - ▶ 현재는 노출기준이 삭제되었으나, 화학물질 및 물리적인자의 노출기준 중 총분진(제3종분진)의 10 mg/m³, 호흡성분진(석탄분진)의 1 mg/m³와 비교하였을 때 노출기준 미만으로 평가되었으며 본 측정이 지역시료로 이루어졌다는 것을 감안하였을 때 실질적인 근로자들의 노출 수준은 더 낮을 것으로 판단됨

3. 유해인자에 대한 근로자의 노출 강도 및 빈도 등의 직무력 분석

- GC/MS를 통한 정성분석 및 지역시료를 통한 근로자 노출평가의 분석값을 보았을 때, 폐플라스틱 열분해업체에 종사하는 근로자들은 주로 유기용제류에 노출될 수 있음
 - ▶ 특히 한 업체에서 Benzene이 정성분석 및 노출평가에서 모두 분석됨에 따라, 특정 상황에서는 Benzene을 비롯한 유독한 유기용제에 노출될 수 있는 잠재적 가능성도 존재할 것으로 판단됨
 - ▶ GC/MS를 통한 정성분석 결과와 폐플라스틱 열분해처리 과정이 열분해기 내부에서 밀폐된 상태로 진행된다는 것을 고려하면 대부분의 유기용제 노출은 잔재물 처리 작업 시에만 일어날 것으로 판단됨
- 생태계 조사 및 현장 조사를 통해 파악한 근로자들의 작업 패턴을 고려해보았을 때, 근로자들은 하루 8시간 근무 중 4시간 이상을 열분해기 인근에서 작업함. 해당 작업에는 열분해기 온도(불) 관리, 폐플라스틱 원료 투입, 잔재물 제거, 정비 등의 작업이 포함됨
 - ▶ 그 중 잔재물 제거 작업은 하루 8시간 근무 중 1시간 내외이며, 교대 근무 상황에 따라 잔재물 처리 작업에 참여하지 않는 날도 존재함.
 - ▶ 또한, 생태계 조사를 통해 파악한 폐플라스틱 열분해업체 근로자들의 평균 근속년수는 1~2년 내외로 열분해 시 발생하는 유해인자에 장기간 노출된 근로자 수는 많지 않을 것으로 판단됨
- 유해인자에 대한 근로자들의 정확한 직무력 분석을 위해서는 특정 유해인자를 대상으로 한 정량적인 측정이 필요할 것으로 사료됨
 - ▶ 노출 가능성 및 유해인자의 유해성을 고려할 때 벤젠, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소류 물질들에 대한 관리가 필요할 것으로 사료됨

IV. 제언

- 현장 평가 업체 중 D업체의 경우 tedlar bag을 이용해 채취된 공기시료를 GC/MS 정성분석한 결과 benzene이 존재할 가능성이 제시되었고, 고체 흡착관을 이용한 지역시료 역시 action level(노출기준의 50%)를 초과하는 것으로 분석되었음
- ▶ 그러나 공기시료를 Tedlar bag으로 포집해 분석한 GC/MS 정성분석의 경우 시료의 변질이 쉽게 일어나고 저농도의 경우 낮은 분석 신뢰도를 보임
- ▶ 지역시료 역시 발생원 주변에서 측정한 값으로, 해당 검출량이 모두 근로자에게 노출된다고 판단하기는 어려움. 본 연구에 사용된 흡착관의 종류 역시 여러 물질들의 농도를 폭넓게 보고자 일반적인 유기용제용 흡착관을 사용하였기 때문에, 작업환경측정과 같이 개별 물질을 대상으로 하는 흡착관을 사용할 경우보다 분석 수치가 부정확할 수 있음
- ▶ 또한 지역시료는 근로자의 작업 패턴을 적절히 반영하기에는 무리가 있음. 본 연구에서는 지역시료를 폐플라스틱 열분해기 투입구 인근에 배치하였으나, 근로자가 항상 해당 위치에서 작업하는 것은 아니므로 실제 근로자의 유해인자 노출과 차이를 보일 수 있음
- ▶ 이러한 연구 결과에 기반하여 본 연구진은 폐플라스틱을 이용한 열분해유 생산 업체 종사자들의 실질적인 유해인자 노출을 조사하기 위해서는 현재 등록된 모든 업체들(21개)을 대상으로 사전 협조 공지를 통한 향후 개인시료를 이용한 정량적 노출 평가를 수행할 것을 제안하는 바임
- ▶ 또한 본 연구 결과를 활용하여 향후 폐플라스틱 열분해 근로자들에 대한 작업환경측정/특수건강진단 및 추가 노출평가 연구를 진행해 근로자들의 보건/건강관리 수준을 향상시킬 필요가 있음

V. 결론

.....

V. 결론

1. 폐플라스틱 열분해시설 국내 상용화 공정을 운영하는 업체의 종사자 규모, 배치 및 업무 내용에 대한 생태계 조사

- 현장 방문 및 업체 대표와의 면담을 통해 진행한 생태계조사 결과, 대부분의 업체는 10인 내외의 소규모 운영되며, 열분해 방식과 관계없이 근로자의 업무 내용은 열분해기 온도 관리, 폐플라스틱 원료 입고 및 투입, 잔재물 및 폐기물 처리 등으로 업체간의 큰 차이를 보이지 않았음
- 대부분의 업체가 24시간을 기준으로 하나의 공정을 진행하고 있어 교대근무를 진행하고 있었음. 또한, 소규모 업체들이 대부분이며 사용하는 원료가 폐기물인 폐플라스틱으로 일반적인 작업환경측정, 특수건강진단 등의 안전보건관리는 이루어지지 않는 것으로 조사됨

2. 폐플라스틱 열분해시설 상용화 업체의 작업장 유해인자 현장 조사

- GC/MS를 통한 공기시료 정성분석 결과, 실록산(Siloxane)류의 물질들이 대부분을 차지함. 그러나 한 업체의 잔재물 처리 작업 중 포집한 공기시료 분석 결과에서 Benzene, Toluene 등의 물질들이 분석되었음
- 지역시료를 이용한 근로자 노출평가 결과, 유기용제 물질들이 분석되었으나, 대부분 농도가 낮은 수준으로 평가됨. 패시브 샘플러를 이용한 개인시료 유기용제 분석 결과 일부 업체에서 유기용제류 물질들이 검출되었음. 산류 물질들의 경우 평가대상 업체 1개소를 제외하고 불검출로 분석됨

3. 유해인자에 대한 근로자의 노출 강도 및 노출 빈도 등 직무 력 분석

- 작업장 유해인자 현장 조사 결과를 미루어보아 대부분의 유기용제류 물질들은 잔재물 처리 작업 시 노출되는 것으로 판단됨
- 생태계 파악을 위한 현장 작업 방문 조사 결과, 근로자들은 하루에 1시간 내외로 잔재물 처리 작업에 참여하며 조사 대상 업체에서 근무하는 근로자들의 평균 근속년수는 1~2년으로 이직률이 높은 것으로 나타나 장기간 유해인자에 노출된 근로자 수는 많지 않을 것으로 판단됨
- 유해인자에 대한 근로자들의 정확한 직무력 분석을 위해서는 특정 유해인자를 대상으로 한 정량적인 측정이 필요할 것으로 사료됨
 - ▶ 노출 가능성 및 유해인자의 유해성을 고려할 때 벤젠, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소류 물질들에 대한 관리가 필요할 것으로 사료됨

VI. 참고문헌

- 산업안전보건연구원. 폐플라스틱 열분해 유화 공정의 안전관리 방안. 2022
- He Z., Li G., Chen J., Huang Y., An T., & Zhang C. Pollution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds emitted from different plastic solid waste recycling workshops. *Environment international*, 77, 85-94. 2015
- 손준익, 김기현, 홍용희, 황동건, & 오길종. 회분식 열분해 공정을 이용한 폐플라스틱류 오일화 및 오염물질 배출특성. *한국폐기물자원순환학회지*, 31(6), 591-597. 2014
- 조지혜. 폐플라스틱 열분해 추진여건 및 정책과제. 2022
- Paul T. Williams & Elizabeth A. Williams. Interaction of Plastics in Mixed-Plastics Pyrolysis. *Energy & Fuels*, 13, 188-196, 1999
- Dengji Xu, Guanwudi Huang, Li Guo, Yanjun Chen, Chao Ding & Changcheng Liu. Enhancement of catalytic combustion and thermolysis for treating polyethylene plastic waste. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 5, 133-129, 2022

연구진

연구기관 : 서울과학기술대학교

연구책임자 : 김기연 (교수, 박사, 서울과학기술대학교)

공동연구원 : 김현수 (외래교수, 박사, 서울과학기술대학교)

공동연구원 : 안진수 (소장, 박사, 명지안전보건연구소(주))

연구보조원 : 김두영 (연구원, 박사수료, 서울과학기술대학교)

연구보조원 : 이우제 (연구원, 박사과정, 서울과학기술대학교)

연구보조원 : 안유정 (연구원, 석사과정, 서울과학기술대학교)

보조원 : 김재원 (연구원, 학사과정, 서울과학기술대학교)

연구상대역 : 오종협 (과장, 역학조사부)

연구기간

2023. 04. ~ 2023. 11.

본 연구는 산업안전보건연구원의 2023년도 위탁연구 용역사업에 의한 것임

본 연구보고서의 내용은 연구책임자의 개인적 견해이며,
우리 연구원의 공식견해와 다를 수도 있음을 알려드립니다.

산업안전보건연구원장

폐플라스틱 열분해유 처리과정과 유해물질 실태조사
(2023-산업안전보건연구원-699)

발 행 일 : 2023년 11월 30일

발 행 인 : 산업안전보건연구원 원장 김은아

연구책임자 : 서울과학기술대학교 교수 김기연

발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원

주 소 : (44429) 울산광역시 중구 종가로 400

전 화 : 052-7030-874

팩 스 : 052-7030-336

Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>

I S B N : 979-11-92782-92-8

공공안심글꼴 : 무료글꼴, 한국출판인회의, Kopub바탕체/돋움체