

# 熱分解에 의한 可燃性 廢棄物의 處理 및 資源回收에 關한 研究

金 三 權 · 鄭 文 植

서울대학교 保健大學院

## A Study on the Treatment of Combustible Wastes and the Resource Recovery by Pyrolysis

Sam Cwan Kim · Moon Shik Zong

*School of Public Health, Seoul National University*

### Abstract

As a result of technical advances and industrialization, the characteristics of domestic and industrial wastes are becoming more complex.

Accordingly, improved treatment and disposal systems are being continuously sought to take account of complex characteristics and to comply with economic restrictions.

In this study, an application of pyrolysis to the treatment of industrial wastes, including waste scrap rubber, waste raw material used in making the slipper bottom and waste PVC pipe, and the effectiveness of pyrolysis in resource recovery from these wastes were investigated.

Batches of wastes were pyrolysed by external heating to a temperature of 400-800°C in a 32 mm diameter x 0.9 m long silica tube to produce combustible gases, oils and chars. Before the start of pyrolysis runs, the entire system was purged with nitrogen gas to exclude the air. The temperature inside the retort was controlled by the thermocouple in the gas stream, and referred to as the pyrolysis temperature. Under these conditions three products were separately collected and further analyzed. The results were summarized as follows.

1. More gases and less chars were produced with higher pyrolyzing temperature and with higher rates of heating, but the yields of oils tended downwards at temperatures above 700°C. Accordingly, operating conditions of pyrolysis should be varied with desired material.
2. Calorific values and sulfur contents of produced oils were sufficient and suitable for fuel use.

Chars from waste rubber had high heating values with low sulfur contents, but calorific values of chars from waste PVC and waste slipper were as low as 3,065–4,273 kcal/kg and 942–2,545 kcal/kg, respectively. Therefore, char from these wastes are inappropriate for fuel.

3. Soluble contents of Pb, Cd,  $C_{10}$  and Zn in chars from waste rubber and waste slipper were below the Specific Hazardous Waste Treatment Standards. However soluble contents of Pb and Cd in chars from waste PVC were one or two times and five or seven times exceeding the Specific Hazardous Waste Treatment Standards, respectively.
4. Post high heating is desirable for treatment method of waste PVC which generates toxic hydrogen chloride.
5. The proportions of hydrogen, methane and ethane in produced gases were in the range of 3.99-35.61% V/V, 18.22-32.50% V/V and 5.17-5.87% V/V, respectively.
6. Pyrolysis is a useful disposal method in case of waste slipper, which was hardly combustible, and thus investigations of this kind of materials are required for effective management of industrial waste.
7. Based upon the possible market development for products, overall pyrolysis economics to take account of treatment values of noncombustible or hazardous materials should be evaluated.

## I. 緒 論

不足한 資源으로 高度의 經濟成長을 이룩하려는 우리나라의 境遇, 工業化和 技術開發만이 生産性を 높이고 國民所得을 增大시키는 唯一한 手段이 되어, 經濟發展을 爲한 急激한 工業化和 高度의 技術開發은 反向의 效果의 再考없이 其의 目標直達으로 推進되어 왔다. 그 結果 發生되는 産業廢棄物은 量的인 增加와 더불어, 그 自體의 毒性和 複雜한 性質로 因하여 處理上의 어려움뿐만이 아니라 不適切한 處理로 深刻한 汚染現象을 나타내기에도 이르렀다.

이러한 産業廢棄物을 處理하기 爲하여 從來에는 主로 土壤埋立('83年 現在 83.9%)<sup>1)</sup>에 依存하였으나, 그 後 埋立地의 不足과 汚染現象이 深刻해 짐에 따라 보다 安全한 處理를 目的으로 燒却處理와 아울러 廢熱을 利用하는 方法을 施行하고 있다.

그러나 外國에서는 이미 1970年代初부터 燒却處理가 어려운 難燃性 物質이나 燒却時 多量의 大氣汚染物質을 放出하는 廢棄物<sup>2,3,4,5)</sup> 및

有害廢棄物<sup>6,7)</sup>을 處理하는 方法이나, 有機性 廢棄物 中 再利用 可能한 物質을 積極的으로 回收하는 方法<sup>8,9,10)</sup>으로써 資源化比率이 70~95%로 燒却의 0~50%<sup>11,12)</sup>보다 훨씬 높은 熱分解方法을 利用하여 왔으며, 여기에서 生成되는 固形炭化物(char), 回收油 및 가스를 燃料로 使用<sup>13,14,15)</sup>하거나 다른 物質로 轉換하여 使用<sup>16,17,18)</sup>하는 方法에 對하여 研究해 온 結果, 熱分解處理方法이 燒却處理方法에 비해 經濟的<sup>9,11,12,19)</sup>이라고 報告한 바 있다.

그러나 우리나라에서는 熱分解方法을 利用하여 廢棄物을 處理하거나 資源을 回收하는 方法에 對한 研究報告가 相當히 微弱한 實情<sup>20)</sup>이다.

따라서, 本 研究에서는 廢 고무, 슬리퍼廢棄物, 廢 PVC 파이프 등의 産業廢棄物을 對象으로 熱分解實驗을 하고, 여기에서 生成되는 固形炭化物, 回收油 및 가스의 回收率과 元素構成成分, 發熱量, 重金屬含量, 가스의 構成物質 등을 分析해서, 우리 實情에 맞는 産業廢棄物處理方法으로써의 效果的인 熱分解處理方法과 이들 熱分解生成物을 資源으로 利用할 수 있는 方案을 研究·檢討하였다.

## II. 研究方法

### 1. 對象試料

可燃性廢棄物 中 다음과 같은 3 가지 産業廢棄物을 對象으로 熱分解實驗을 하였다.

#### 가. 廢 고무

고무 製造工場 廢棄物로서 振動 防止用 및 테이플 保護用으로 만든 고무製品 中 廢棄된 部分 나. 슬리퍼廢棄物

슬리퍼 밑부분을 만드는 데 使用되는 原物質 中 廢棄된 部分

#### 다. 廢 PVC

配管用 PVC 파이프 中廢棄된 部分

### 2. 實驗方法

#### 가. 熱分解裝置

本 研究에 使用된 熱分解裝置는 Fig.1과 같은 實驗室規模의 回分式 熱分解裝置를 使用하여 對象試料를 熱分解하였다.

#### 나. 稼動方法

Fig.2의 工程圖에서 보는 바와같이 直徑 32 mm 以下로 잘게 자른 原廢棄物 一定量을 32mm  $\phi \times 0.9$ m의 反應槽(retort)에 집어넣고, 窒素가스를 約10分間 불어넣어 反應槽內部的 空氣를

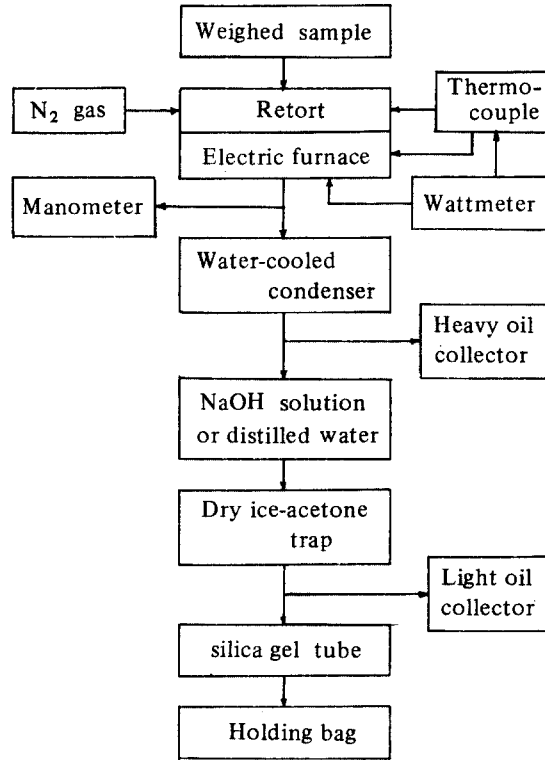


Fig. 2. Flow sheet of laboratory-scale pyrolysis apparatus.

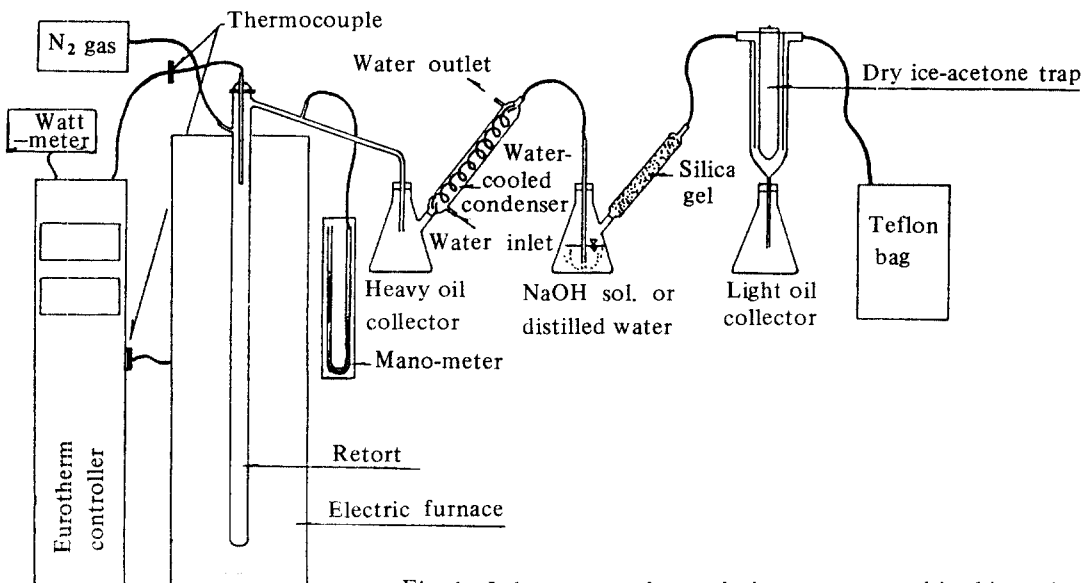


Fig. 1. Laboratory-scale pyrolysis apparatus used in this study.

除去한 다음, 電氣爐로 加熱한다. 이 때 熱分解 溫度는 反應槽內部와 電氣爐內部에 連結된 熱電 雙(thermocouple)을 利用하여 調節하였으며, 靜 壓測定計(manometer)를 달아 管內의 壓力을 測 定하고, 管內의 壓力이 높아지면 側路(by-pass line) 役割을 할 수 있게 하였다. 發生된 가스 는 Graham 콘덴서(廢 PVC 의 境遇는 Allihn 콘 덴서 使用)로 濃縮시켜 重質油(heavy oil)를 回 收하고, 0.1N NaOH 溶液(廢 PVC 나 슬러퍼廢 棄物은 蒸溜水 使用) 속을 通過시켜 汚染物質을 除去하였다. 실리카겔管(silica gel tube)를 使 用하여 가스中の 水分을 除去하고, 드라이 아이 스 아세톤 트랩(dry ice-acetone trap)으로 輕質 油(light oil)를 回收하고, 非濃縮性가스(non-condensable gas)는 테프론 材質의 嚙(Teflon bag)에 捕集하여 가스分析 하였다.

### 3. 分析方法

가. 元素分析

Elemental Analyzer (Perkin Elmer, Model 240C) 로 分析하였다.

나. 發熱量

試料 0.5~1g 을 精密히 달아 Automatic Bomb Calorimeter (Shimadzu CA-3 型)로 分析하 였다.

다. 重金屬分析

1) 含有試驗

試料 2g 을 磁製蒸發접시에 담아 窒酸 2ml 을 넣고, 熱板(sand bath)에서 加熱·乾固시킨 後 에 電氣爐(muffle furnace)에 넣어  $575 \pm 25^{\circ}\text{C}$  에서 灰化시킨 다음, 環境汚染公定試驗法 廢 棄物編<sup>22)</sup>에 따라 前處理하여 原子吸光度分析 計(Instrumentation Laboratory Model 251)로 分析하였다.

라. 가스分析

Gas chromatograph (TCD型, Shimadzu GC -7AG)로 Table 1과 Table 2의 條件에서 分 析하였다.

마. BOD, COD, pH 測定

Standard Method<sup>23)</sup>에 依據하여 BOD는 아

자이드變法(Azide Modification)으로, COD는 重 크롬酸法(Dichromate Reflux Method)으로 測定 하였으며, pH는 pH meter (TOA Electronics Ltd., Model HM-5ES)로 測定하였다.

## III. 結果 및 考察

### 1. 熱分解溫度

大氣壓下의 常溫에서 間接加熱方式인 外部加 熱을 하여 實驗한 結果, 가스가 發生되기 始作

Table 1. Analyzing conditions of produced gases for gas chromatography

Detector	TCD
Column	1. Molecular Sieve 5A 60-80 mesh in a 3.2 mm $\phi$ $\times$ 3.6 m glass column 2. Porapak Q 60-80 mesh in a 3.2mm $\phi$ $\times$ 3.6m glass column
Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Detector ; 200 Column 1 ; 150 Column 2 ; 180 Injection port ; 200
Current	75 mA
Carrier gas	He, 50ml/min.
Chart speed	5mm/min.

Table 2. Retention times of each component

Column	Component	Retention time (min)
1	H <sub>2</sub>	1.12
	O <sub>2</sub>	1.66
	N <sub>2</sub>	2.01
	CH <sub>4</sub>	2.93
	CO	3.17
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	13.42
2	Air	1.03, 2.00
	CO <sub>2</sub>	1.38
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.82
	CH <sub>4</sub>	3.01

Time band =  $\pm 0.05$  min

할 때의 反應槽內部溫度는 廢고무의 境遇 約 300 °C, 슬리퍼廢棄物과 廢PVC의 境遇 270 °C로 나타났으며, 多量의 가스噴出로 熱分解가 活潑하게 일어나는 溫度는 各各 350 °C, 300 °C, 320 °C 以上으로 나타났다. 이 때의 가스 噴出 樣相을 살펴보면, 廢고무와 슬리퍼廢棄物의 境遇 熱分解가 始作되면 흰색의 가스가 反應槽內部에 形成되고, 溫度가 增加함에 따라 發生가 스량도 增加하여 서서히 反應槽 밖으로 빠져 나가기 始作한다. 熱分解溫度가 더욱 增加하여 廢고무의 境遇 350 °C, 슬리퍼廢棄物의 境遇 300 °C에 이르면 軟한 褐色의 가스가 多量 噴出되면서 기름이 濃縮되기 始作하는 데, 이 때 管內의 靜壓은 20~25 cm H<sub>2</sub>O로 比較的 커다란 變動없이 一定하게 維持되었다. 그러나, 廢PVC의 境遇는 熱分解가 始作되면 흰색의 鹽化水素가스가 反應槽內部에 形成되었다가 溫度가 增加하면서 斷續的으로 反應槽 밖으로 빠져나가며 노킹(Knocking) 現象을 나타내었다. 熱分解溫度가 繼續 增加하여 320 °C附近에 이르면, 一時에 多量의 鹽化水素가스가 爆發的으로 噴出되며, 이 때 管內의 靜壓은 40~70 cm H<sub>2</sub>O로 變動이 매우 深했다. 따라서, PVC와 같이 熱分解反應이 爆發的으로 일어나는 廢棄物을 大量으로 處理 할 수

있는 規模(Commercial scale)의 熱分解裝置를 製作時에는, 鹽化水素가스에 依한 管內 腐蝕이나 反應槽內部에서의 노킹 現象을 勘案해야 할 것이다.

## 2. 生成物의 回收率

### 가. 廢고무의 熱分解 結果

廢고무를 가지고 各 溫度別로 1時間동안 熱分解하여 얻은 生成物의 回收率은 Table 3과 Fig. 3에서 보는 바와같이, 急速加熱(rapid heating)의 境遇 熱分解溫度가 400 °C에서 790 °C로 增加하면, 固形炭化物은 47%에서 34%로 減少하며, 가스의 回收率은 反對로 0.05%에서 0.78%로 增加하는 傾向을 보여준다. 그러나 기름의 回收率은 400 °C에서 46%, 600~700 °C에서 57%로 熱分解溫度가 增加함에 따라 回收率도 增加하다가, 熱分解溫度가 790 °C가 되면 55%로 약간 減少하는 傾向을 보여준다. 以上의 事實들로 熱分解溫度가 700 °C以上이 되면, 固形炭化物의 回收率은 34%程度로 一定한 값을 나타내게 되면, 기름의 回收率이 減少되면서 가스의 回收率이 增加한다고 要約할 수 있다. 即, 熱分解溫度가 700 °C 以上일때는 熱分解溫度變化에 對한 固形炭化物量의 變化가 없어짐에 따라

Table 3. Results of pyrolysis of waste rubber with a laboratory-scale pyrolysis apparatus

pyrolysis temperature (°C)	Time to reach pyrolysis temperature (min)	Recovery rate (% W/W)				Electricity used (KW)	Initial temperature of retort (°C)
		char	oil	Gas	Total		
400, R*	10	47	46	0.05	93.05	0.73	111
500, R	19	39	54	0.30	93.30	0.62	182
600, R	18	35	57	0.58	92.58	0.90	32
700, R	20	34	57	0.74	93.74	0.88	232
790, R	19	34	55	0.78	90.78	0.91	269
400, S*	31	50	47	0.01	92.01	0.85	21
490, S	43	42	51	0.12	93.12	0.59	262
560, S	40	40	54	0.18	94.18	0.76	242
650, S	41	38	54	0.21	92.21	0.80	216
750, S	47	38	52	0.32	91.32	0.95	280

\* R and S represent rapid and slow heating, respectively.  
Rapid heating (100V, 25 A), slow heating (50 V, 17 A).

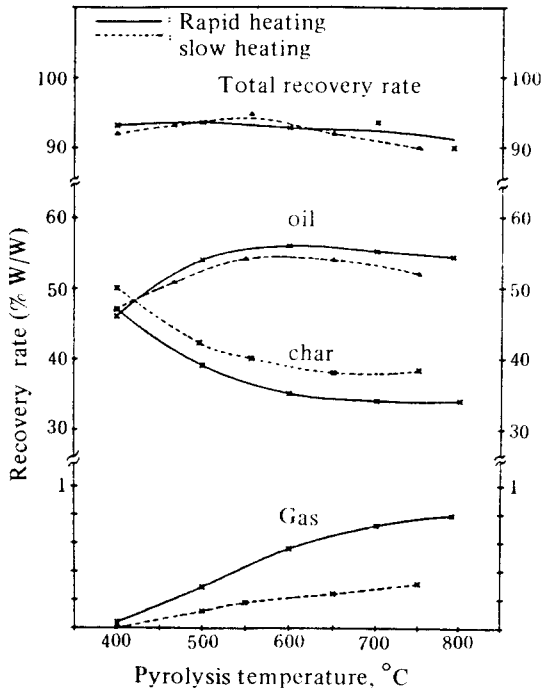


Fig. 3. The effect of pyrolysis temperature and heating rate on products of waste rubber pyrolysed.

單位時間當 가스의 發生量은 相對的으로 增加하는 것으로 判斷된다.

生成物의 量에 影響을 미치는 또 하나의 因子로서 單位時間當 熱分解溫度의 增加率(heating rate)을 들 수 있는데, 本 實驗 結果 緩速加熱(slow heating)이 急速加熱에 비해 固形炭化物의 回收率은 높게 나타난 反面, 가스나 기름의 回收率은 낮게 나타났다. 이는 緩速加熱에 依해

서 熱分解溫度까지 올라가는 데 걸린 時間이 急速加熱에 비해 相對的으로 길었기때문에, 高溫에서의 反應時間이 짧아져서 가스의 發生量이 적어진 結果, 濃縮되는 기름의 量 또한 적어졌고, 固形炭化物의 量은 많이 남게 된 것으로 생각된다. 한편, Kaiser 等<sup>24)</sup>은 보다 높은 熱量을 含有하고 있는 가스를 產出해 내기 爲해서는 單位時間當 熱分解溫度의 增加率을 可能한 限 最大로 높여야 한다고 強調하고, 瞬間熱分解(flash pyrolysis)가 가장 좋은 質의 가스 燃料을 產出할 수 있다고 提案한 바 있고, F.B. Foucher 等<sup>25)</sup>도 瞬間熱分解가 固定炭素의 가스화(gasification)로 因해 揮發性物質(volatile matter)의 生成量이 많아 經濟的이라고 單位時間當 熱分解溫度의 增加率의 重要性을 強調한 바 있다. 以上에서 살펴본 바와같이, 熱分解溫도와 單位時間當 熱分解溫度의 增加率等은 生成物의 種類와 量에 커다란 影響을 미치며, 이 밖에도 廢棄物 自體의 構成成分, 試料의 準備方法, 加熱方法, 反應槽의 形態와 種類, 生成가스나 固形炭化物의 回收方法, 觸媒의 使用與否 等を 影響因子<sup>26)~31)</sup>로 들 수 있다.

#### 나. 슬리퍼廢棄物의 熱分解 結果

Table 4와 Fig. 4에서 보는 바와같이 熱分解溫度가 400°C에서 790°C로 增加하면 固形炭化物의 回收率은 59%에서 41%로 減少하고, 가스의 回收率은 1.03%에서 2.67%로 增加하며, 기름의 回收率은 400°C 24%에서 600~700°C 35%로 增加하다가, 790°C에서 34%로 약간 減少하는 傾向을 보여주고 있어 廢고무의 境遇와 비슷한 樣相을 나타내고 있다. 이와같이 溫

Table 4. Results pyrolysis of waste raw material used in making the slipper bottom

Pyrolysis temperature	Time to reach pyrolysis temperature (min)	Recovery rate (% W/W)				Electricity used (KW)	Initial temperature of retort (°C)
		Char	Oil	Gas	Total		
400	14	59	24	1.03	84.03	0.76	24
500	20	50	32	1.40	83.40	0.86	36
600	15	45	35	2.45	82.45	0.62	254
700	14	42	35	2.25	79.55	0.73	264
790	25	41	34	2.67	77.67	1.46	21

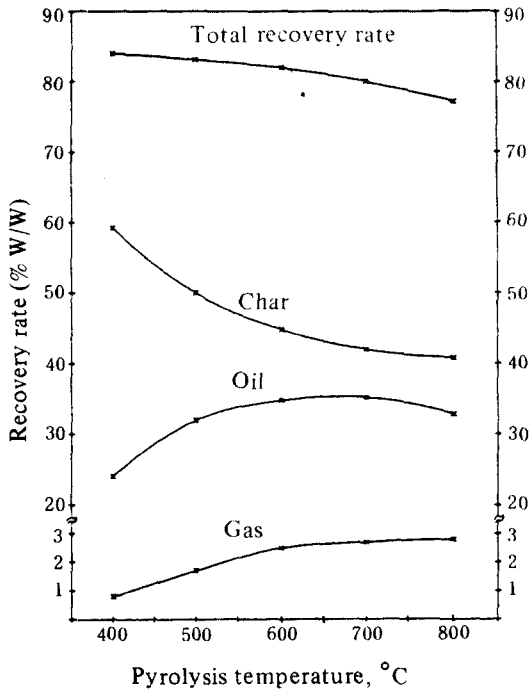


Fig. 4. Products from pyrolysis of waste raw material used in making the slipper bottom.

도가 증가함에 따라 총회수율이 감소하는 이유로는, 물에 용해도가 높은 암모니아(0°C에서

89.5g/100g H<sub>2</sub>O)<sup>32)</sup>, 二酸化黃(0°C에서 22.83 g/100g H<sub>2</sub>O)<sup>32)</sup>, 二酸化炭素(0°C에서 0.3346 g/100g H<sub>2</sub>O)<sup>32)</sup> 등이 洗淨液으로 사용된 蒸溜水에 吸水되었거나, 水分이나 炭素의 結合數가 적은 메탄, 에탄, 에틸렌, 벤젠 등과 같은 極性物質<sup>33)</sup> 들이 실리카겔관을 通過하는 동안 相當量 吸着되었기 때문인 것으로 思料된다.

本 實驗에 使用된 슬리퍼廢棄物은 슬리퍼 밑部分을 만들고 남은 原物質의 조각으로 合成樹脂의 一種이며, 燒却時 熔融되어 粘性이 있는 物質을 形成함으로써 空氣의 通過를 遮斷시키며, 火床(grate)에 녹아 붙어 取扱上의 어려움을 惹起시켜 燒却處理가 어려운 難燃性物質中의 하나이나, 本 實驗에서는 沸點以上으로 加熱하기 때문에 熔融으로 因한 熱傳達의 妨害는 그리 크지 않았으며, 熱分解에 依한 부피의 減少效果가 相當히 큰 것으로 나타나, 슬리퍼廢棄物과 같이 燒却處理가 어려운 廢棄物을 處理하는데 熱分解가 좋은 處理方法 中의 하나로 判定된다.

#### 다. 廢 PVC 의 熱分解 結果

文獻調査<sup>11,12,14,17,19,34)</sup> 와 豫備實驗을 通하여 PVC는 300~400°C 사이에서 原物質에 結合되어 있는 鹽素成分이 純度 90%<sup>34)</sup>의 鹽化水素가 스로 放出되는 것으로 調査되었는데, 特히 350

Table 5. Results of pyrolysis of waste PVC pipe by the treatment of post high heating

Pyrolysis temperature (°C)	Time to reach pyrolysis temp. from 350°C (min.)	Recovery rate (% W/W)				Electricity used (KW)	Initial temperature of retort (°C)
		Char	Oil	Gas	Total		
350 → 450	5	46	19	0.32	65.32	0.82	46
550	9	40	20	0.62	60.62	0.53	227
650	12	38	20	0.90	58.90	0.71	262
750	17	37	18	0.96	55.96	0.99	140

Note 1: These experiments were performed by two step heating. At the first step, the temperature was elevated and kept to 350°C for 40 minutes to collect hydrogen chloride gas as a hydrochloric acid with water. In the next step, the temperature was elevated and kept to the pyrolysis temperature for 30 minutes.

Note 2: The oil was condensed by use of Allihn condenser to lessen gas pressure, but this kind of condenser decreased the collection efficiency of oils because of short residence time of gases in condenser and caused a problem that scrubbed water was mixed with oils. Therefore data on oil are only approximate.

℃에서 約 20 分間 加熱하면 結合鹽素의 90%以上<sup>34)</sup>이 鹽化水素로 脫離되는 것으로 나타나, 熱分解實驗을 2 段階處理方式인 後高溫處理(post high heating)方法으로 實施하였다. 卽, 첫 段階에서는 約 350℃에서 40分間 加熱하여 鹽化水素가스를 發生시켜 蒸溜水에 捕集하고, 둘째 段階에서는 溫度를 350℃에서 各各의 熱分解溫度까지 올려 30分間 加熱해 기름 및 가스를 捕集하였다.

結果를 살펴보면, Table 5와 Fig. 5에서 보는 바와같이 熱分解溫度가 450℃에서 750℃로 增加하면, 固形炭化物의 回收率은 46%에서 37%로 減少하고, 가스의 回收率은 0.32%에서 0.96%로 增加하는 것으로 나타나, 廢고무나 슬리퍼廢棄物과 같은 回收樣相을 보여주고 있다. 기름의 境遇는 18~20%로 거의 비슷한 回收率을 보여주고 있으나, 이는 概略的인 값이다. 그 理由는 廢 PVC가 溶解된 狀態로 沸點에 到達하면, 一時에 多量의 가스가 爆發的으로 噴出되는 樣相을 보여, 管内의 蒸氣壓을 줄이기 爲해 Al-lihn 콘덴서를 使用한 結果, 콘덴서에서의 發生 가스의 滯留時間이 짧아서 기름을 充分히 濃縮시키지 못해 기름이 洗淨液 위로 뜨는 結果를 招來하였기 때문이다. 따라서 實際의 기름 回收率과 總回收率은 이보다 높을 것으로 判斷된다.

### 3. 元素分析結果 및 發熱量

가. 原廢棄物

Table 6에서 보는 바와같이, 廢고무가 슬리퍼廢棄物이나 廢PVC 보다 炭素成分을 各各 30%,

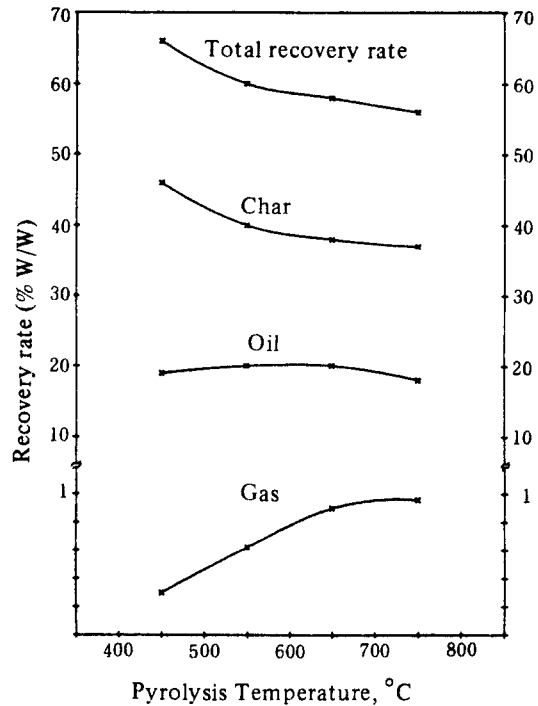


Fig. 5. Products from pyrolysis of waste PVC pipe.

50%程度 많이 含有하고, 灰分은 18%, 30%程度 적게 含有하고 있어 이에 따라 發熱量도 廢고무가 9,408 Kcal/kg으로 슬리퍼廢棄物의 6,326 kcal/kg이나 廢PVC의 3,965 Kcal/kg보다 높게 나타났다. 元素分析한 結果를 가지고 Dulong-Berthelot 實驗式<sup>26,28)</sup>:  $\text{Kcal/kg} = 81.37 (\%C) + 345 (\%H - \frac{\%N + \%O - 1}{8}) + 22.2 (\%S)$ 에 따라 發熱量을 計算해보면, 廢PVC의 境

Table 6. Elemental analysis and calorific value for raw materials

Sample	Content (% by weight (wet basis))						Calorific value (kcal/kg)		
	C	H	O	N	S	Ash	Total	Bomb calorimeter results	Dulong-Berthelot calculated results
Waste rubber	86.42	7.45	2.27	0.52	1.84	1.49	99.99	9,408	9,566
Waste slipper	55.04	1.50	6.42	1.10	1.61	25.60	91.27	6,326	4,751
Waste PVC Pipe	33.49	4.21	4.66	0.11	0.95	37.06	80.48	3,965	4,036



遇는 實測値는 計算値가 비슷한 값을 보여주나, 슬리퍼廢棄物은 約 1,575Kcal/kg 程度 實測値가 높게 나타났다. 한편, 廢 PVC의 元素分析結果가 80%程度 밖에 되지 않는 것은, PVC가 아세틸렌에 鹽酸을 附加하여 얻은 鹽化비닐( $CH_2=CHCl$ )을 加熱하여 過酸化水素 等の 過酸化물을 觸媒로 附加重合反應시켜 生成되므로 나머지 約 20%程度는 鹽素일 것으로 判斷된다.

나. 固形炭化物

固形炭化物을 元素分析한 結果는 Table 7에서 보는 바와 같이, 슬리퍼廢棄物을 790°C에서 熱分解 境遇가 炭素成分이 11.28%로 가장 낮은 反面, 灰分은 61.46%로 가장 높아, 이에 따라 發熱量이 942Kcal/kg으로 第一 낮은 값을 나타냈다. 또한 廢 PVC나 슬리퍼廢棄物의 境遇 높은溫度에서 熱分解 한 境遇가 낮은溫度에서 熱分解한 境遇보다 炭素나 水素成分의 含量이 더 적고 灰分含量은 더 많아, 發熱量이 낮은溫度에서 熱分解한 境遇보다 더 낮게 나타났으나, 廢고무의 境遇는 이와 反對로 높은溫度에서 熱分解한 境遇가 水素成分은 더 적었으나 炭素成分이 더 많아 發熱量이 더 높게 나타났다. 특히, 廢고무의 固形炭化物의 境遇는 發熱量이 7,087~7,966 Kcal/kg으로 現在 國內에서 使用되고 있는 家庭用 煉炭의 4,540Kcal/kg보다 높고, 黃成分도 1.5~2.6% 程度로 낮아 燃料로 使用

할 수 있는 可能性을 보여주고, 슬리퍼廢棄物의 境遇는 發熱量이 낮아 燃料로 使用할 수 있는 可能性은 稀薄하다. 그러나, 黃含量이 낮아 發熱量이 높은 炭化物和 섞어서 燃料로 使用하는 것은 考慮해 볼만하다. 한편, 佐伯康治<sup>11,12)</sup>가 流動式 熱分解裝置로 廢타이어와 廢고무를 450°C에서 熱分解한 結果에 依하면, 固形炭化物的 炭素成分이 85.6~88.0%, 黃成分이 2.22~2.24%, 灰分이 8.36~11.8%, 發熱量이 7,120~7,650 Kcal/kg으로 本 實驗 結果와 비슷한 數値를 보여주고 있고, 또한 이러한 固形炭化物을 燃料뿐만이 아니라 고무용 카본블랙(carbon black)으로도 使用 할 수 있으며, 특히 800~900°C에서 스팀(steam)과 反應시키면 20~30%의 回收率로 良質의 活性炭을 얻을 수 있다고 提示한 바 있는데, 이러한 結果는 笠岡成光<sup>13)</sup>이 플라스틱을 熱分解하여 生成된 固形炭化物을 가지고 活性炭製造에 關한 研究를 한 結果나 F.B. Boucher等<sup>26)</sup>이 産業廢棄物을 가지고 活性炭 回收에 關한 研究를 한 結果 등에서 나타나 있다. 그러나 이들을 固體燃料나 活性炭, 그밖의 目的으로 再利用하는데 있어서는 向後 그 市場性이나 經濟性에 關한 研究·檢討가 아울러 이루어져야 할 것이다.

다. 回收油

回收油를 元素分析한 結果는 Table 8에서 보

Table 7. Elemental analysis and calorific value for chars and coal briguet

sample	Content [% by weight (wet basis) ]								Calorific value (Kcal/kg)	
	C	H	O	N	S	Ash	Total	Bomb calorim eter results	Dulong-berthelot calculated results	
waste	400, R	79.36	1.19	0.76	0.52	1.46	17.29	99.95	7,087	6,562
	790, R	81.82	0.94	-	0.57	1.91	14.73	99.97	7,762	7,173
rubber	400, S	81.01	1.42	-	0.59	1.99	14.00	99.10	7,180	7,144
	750, S	86.53	0.69	-	0.38	2.63	9.78	100.01	7,966	7,364
waste slipper	400	22.17	2.21	11.55	0.44	0.44	50.63	87.44	2,545	2,102
	790	11.28	0.34	17.88	0.22	0.36	61.46	91.54	942	306
Waste PVC pipe	450	39.30	2.54	2.21	0.22	0.58	39.92	84.77	4,273	4,205
	750	34.40	1.45	9.60	0.40	0.48	44.78	91.11	3,065	655
Cocal briquet		53.5	1.4	0.1	0.3	1.5	43.2	100.0	4,540	4,895

Table 8. Elemental analysis and calorific value for produced oils and Bunker C oil

Sample		Content (% by weight (wet basis))							Calorific value (Kcal/kg)	
		C	H	O	N	S	Ash	Total	Bomb Calori- meter results	Dulong Berthelot calculated results
Waste rubber	400, R	82.06	12.18	3.10	0.03	2.61	-	99.98	9,899	10,998
	790, R	87.72	11.50	2.18	0.16	2.61	0.18	99.35	11,023	10,699
	400, S	82.52	11.45	3.46	0.15	2.28	-	99.86	9,801	10,629
	750, S	82.81	11.44	2.59	0.28	2.59	0.17	99.88	10,543	10,669
waste Slipper	400	80.79	12.53	3.78	-	2.71	-	99.81	9,865	10,883
	790	82.92	10.10	1.94	-	2.88	0.21	99.05	9,779	10,215
Waste PVC pipe	450	82.91	10.46	2.95	-	2.90	-	99.22	9,774	10,338
	750	85.82	8.78	1.01	-	3.22	0.24	99.07	9,813	9,988
Bunker C oil		84.6	10.3	1.3	0.3	3.4	0.1	100.00	10,327	10,487

는 바와같이, 炭素成分이 82%内外, 水素成分이 10%内外로 세 境遇 모두 비슷한 元素分析結果를 나타내고 있고, 이에 따른 發熱量도 9,800 Kcal/kg 에서 11,000 Kcal/kg 으로서 서로 近似한 數値를 나타냈다. 또한 黃含有量은 廢고무를 熱分解해서 生成된 기름의 境遇가 2.3~2.6%로 廢PVC를 熱分解해서 生成된 기름의 2.9~3.2%나 슬리퍼廢棄物을 熱分解해서 生成된 기름의 2.7~2.9%보다 낮은 含有率을 보였으나, 세 境遇 모두 벙커C油의 3.4%보다는 낮은 數値이며, 發熱量은 벙커C油의 10,327 Kcal/kg과 비슷한 값을 보여주고 있어, 熱分解에 依하여 生成된 回收油도 固形炭化物과 마찬가지로 發熱量이 높은 低黃燃料油로서 使用 可能性을 보여주고 있다. 그러나 商品으로서의 價値를 지니기爲해서는 刺戟性的의 냄새를 除去해야 하며, 높은 溫度에서 熱分解하여 生成된 기름의 境遇는 粘性이 커서(플라스틱 熱分解生成油의 境遇 約 20 cps (60°C)<sup>14,35</sup>) 流動성이 적어, 使用時 약간의 豫熱이 必要 할 것 같다.

한편, 英國의 WSL<sup>36)</sup> (Warren Spring Laboratory)에서 종이를 熱分解하여 얻은 蒸溜液(distillate)에는 적어도 169가지 以上の 相異한 構成物質이 存在한다고 하였으며, methanol, furfuraldehyde, naphthalene, n-heptadecane, n-octadecane, o-cresol, n-nonadecane, m-and p-cresol,

eicosane, docosane, catechol 등의 11 가지 物質만이 確定되어진 것으로 밝혀졌는데, 이와같이 回收油 中에는 多種多樣的 物質들이 含有되어 있기 때문에, 回收油를 精溜해서 有價性物質을 抽出해내는 技術開發如何에 따라 經濟性 提高의 可能性이 있다고 본다.

#### 4. 重金屬含量

가. 含有試驗結果

##### 1) 固形炭化物 中 含量

Table 9에서 보는 바와같이, 카드뮴과 鉛은 廢PVC의 固形炭化物이 各各 7.36~9.43 ppm, 2,306~2,606 ppm으로 廢고무나 슬리퍼廢棄物의 固形炭化物보다 훨씬 높게 含有되어 있었고, 亜鉛은 反對로 廢고무의 固形炭化物이 1.01~2.88%로 슬리퍼 廢棄物의 固形炭火物의 0.20~0.23% 및 廢PVC의 固形炭火物의 42~1,201 ppm보다 높게 나타났다. 이와같이 廢PVC의 固形炭化物이 카드뮴이나 鉛을 많이 含有하고 있는 것은, PVC 製造時에 安定劑로서 鉛이나 카드뮴, 바륨系統의 安定劑나 其他 朱錫, 亞鉛, 칼슘 등의 重金屬을 含有하고 있는 安定劑<sup>12,13,37)</sup>를 使用하기 때문인데, 特別히 硬質의 PVC 파이프의 境遇는 3~5%의 三鹽基性黃酸鉛(3PbO·PbSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O), 1%의 二鹽基性스테아린酸鉛(2PbO·(C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COO)<sub>2</sub>Pb), 1.5%의 스테아린酸칼슘

((C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COO)<sub>2</sub>Ca) 등의 安定劑<sup>37)</sup>가 配合되  
기 때문이며, 廢고무의 固形炭化物이 亜鉛을 많  
이 含有하고 있는 것은 고무製造時에 加硫反應  
을 促進시키기 爲해 酸化亜鉛(ZnO)을 加硫促  
進劑로 使用하기 때문이다. 따라서 廢PVC의  
固形炭化物과 같이 有害重金屬을 含有하고 있는  
固形炭化物을 再活用하는 境遇에는 반드시 重金  
屬에 依한 影響을 考慮해야 할 것이다.

## 2) 回收油 中 含量

Table 10 에서 보는 바와같이, 廢고무나 슬리  
퍼廢棄物을 熱分解해서 생긴 回收油의 境遇 亜  
鉛을 除外한 銅, 카드뮴, 鉛의 含量은 無視될 程  
度の 量이 含有되어 있었으나, 廢PVC를 熱分  
解해서 생긴 回收油의 境遇 固形炭化物과 마찬가지로 카드뮴이나 鉛의 含量이 廢고무나 슬리

퍼廢棄物의 境遇보다 높게 나타났다. 따라서 廢  
PVC를 熱分解해서 생긴 回收油를 燃料로 使用  
하는 境遇에는 燃燒實驗에 依한 重金屬排出實態  
에 關한 調査가 先行되어야 할 것이다.

## 나. 溶出試驗結果

固形炭化物을 pH 5.8~6.2의 蒸溜水(1:10,  
W/V)로 6時間 振盪(shaking)시켜 重金屬에  
對한 溶出試驗을 한 結果는 Table 11에서 보는  
바와같이, 廢고무나 슬리퍼廢棄物의 固形炭化物  
의 境遇 銅, 카드뮴, 鉛, 亜鉛 모두 우리나라의  
有害産業廢棄物處理基準<sup>38)</sup> 以下로 나타났으나,  
廢PVC의 固形炭化物의 境遇 카드뮴은 1~2 倍,  
鉛은 5~7 倍 有害産業廢棄物處理基準보다 높게  
나타났으며, pH도 10.0~11.4로 基準值 9보  
다 높게 나타나, 廢PVC를 熱分解나 燃燒에 依

Table 9. Total contents of heavy metals in chars

Sample		Total content (ppm)			
		Cu	Cd	Pb	Zn
Waste rubber	400, R	1.56	5.22	54.94	25,862
	790, R	2.13	4.99	40.80	10,099
	400, S	1.56	2.33	15.00	28,811
	750, S	2.34	4.78	51.45	15,760
Waste slipper	400	9.12	1.56	15.83	2,277
	790	7.45	2.47	21.20	1,994
Waste PVC pipe	450	5.47	9.43	2,606.25	42
	750	291.67	7.36	2,306.25	1,201

Table 10. Total contents of heavy metals in produced oils

Sample		Total content (ppm)			
		Cu	Cd	Pb	Zn
Waste rubber	400, R	1.98	Trace	Trace	0.71
	790, R	0.74	0.21	1.59	132.01
	400, S	Trace	Trac	Trace	2.78
	750, S	18.01	0.31	1.56	54.09
Waste slipper	400	Trace	0.89	Trace	7.59
	790	0.32	0.14	Trace	12.84
Waste PVC pipe	450	Trace	0.49	1.23	12.08
	750	1.72	112.76	36.23	24.01

한 방법으로 減量化시켜 埋立 할 때는 반드시 重金屬에 의한 土壤汚染을 考慮해야 할 것이다.

### 5. 生成가스의 成分分析

Table 1 과 Table 2 의 條件에서 熱分解하여 生成된 가스를 가스크로마토그래피로 分析한 結果는 Table 12 와 같으며, Fig. 6 과 Fig. 7 은

充填物質(packing material)이 다른 2個의 유리컬럼을 使用하여 分析한 gas chromatogram 이다.

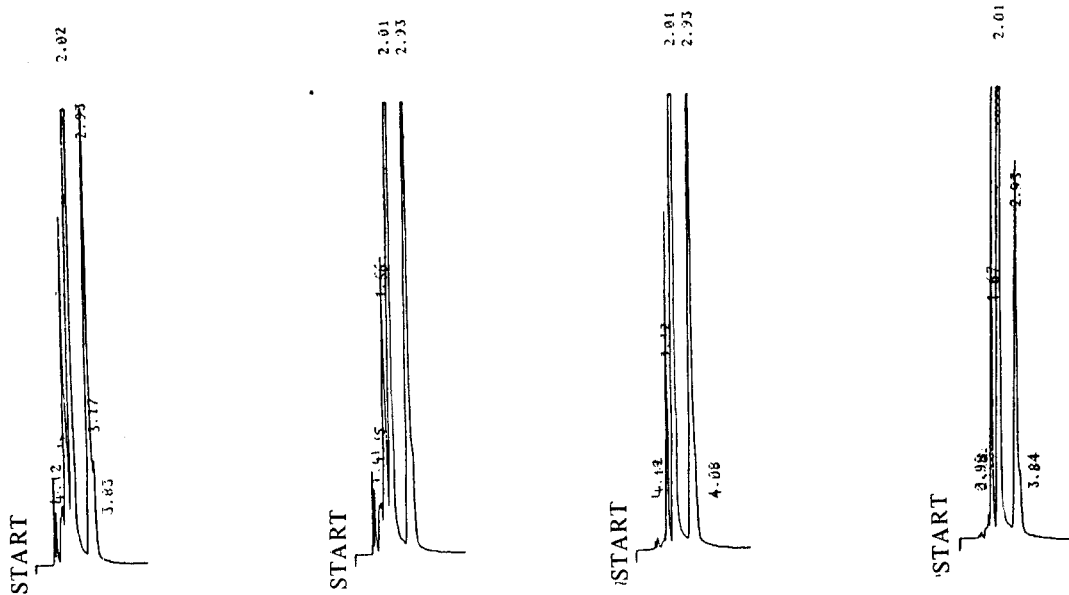
結果를 살펴보면, 水素가스의 生成量은 廢고무를 790°C에서 急速加熱한 境遇가 35.61%로 第一 높았고, 廢고무를 熱分解한 境遇가 슬리퍼 廢棄物이나 廢PVC를 熱分解한 境遇보다

Table 11. Soluble contents of heavy metals in chars

chars	soluble content (mg/l)				pH	
	Cu	Cd	Pb	Zn		
waste rubber	400, R	Trace	Trace	Trace	0.341	8.1
	400, S	"	"	"	0.375	8.3
	500, R	"	"	0.110	Trace	7.8
	490, S	"	"	Trace	"	9.0
	600, R	"	0.005	0.128	"	8.8
	560, S	"	0.005	Trace	"	8.5
	700, R	"	Trace	"	"	8.7
	650, S	"	0.005	0.037	0.227	9.4
	790, R	"	Trace	0.110	0.341	9.5
750, S	"	"	Trace	0.284	9.3	
waste slipper	400	0.012	0.014	0.037	Trace	8.8
	500	0.024	0.009	0.073	"	8.6
	600	Trace	0.009	0.073	"	8.8
	700	0.012	0.007	0.220	"	9.2
	790	0.024	0.007	0.201	"	9.3
Waste PVC pipe	450	0.024	0.224	0.787	0.114	6.8
	550	0.060	0.089	5.148	0.080	10.0
	650	0.083	0.113	6.089	0.125	11.3
	750	0.071	0.082	6.085	0.080	11.4
Coal briguet	Trace	Trace	Trace	0.045	7.6	
Specific hazardous waste treatment standards	3	0.1	1	5	5-9	

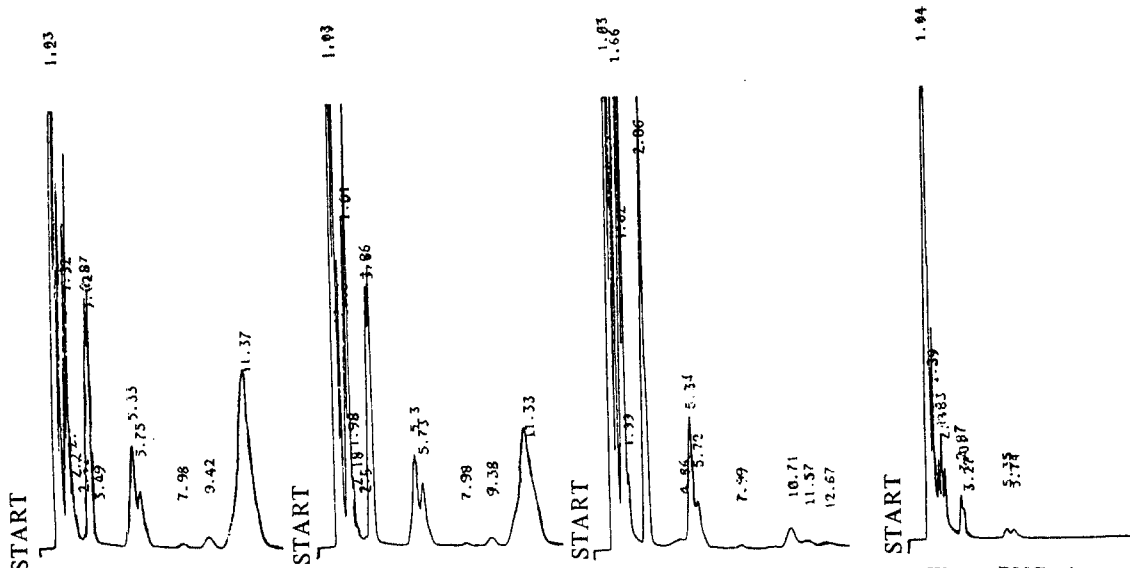
Table 12. Composition of produced gases analyzed by gas chromatograph

Sample	Concentration (%)					
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	
Waste rubber	790, R	35.61	28.03	5.76	1.86	24.41
	750, S	32.13	32.50	5.87	-	14.51
Waste slipper	790	3.99	18.22	5.26	-	32.48
Waste PVC pipe	750	7.35	28.36	5.17	-	4.97



Waste rubber pyrolyzed at 790°C by rapid heating      Waste rubber pyrolyzed at 750°C by slow heating      waste slipper pyrolyzed at 790°C by rapid heating      Waste PVC pipe pyrolyzed at 750°C by rapid heating

Fig. 6. Gas chromatograms analyzed with Molecular Sieve 5A 60-80 mesh in a 3.2mm x 3.6m glass column as a packing material



Waste rubber pyrolyzed at 790°C by rapid heating      Waste rubber pyrolyzed at 750°C by slow heating      waste slipper pyrolyzed at 790°C by rapid heating      Waste PVC pipe pyrolyzed at 750°C by rapid heating

Fig. 7. Gas chromatograms analyzed with porapak Q 60-80 mesh in a 3.2mm x 3.6m glass column as a packing material

많은 量의 水素가스가 生成되었다. 特히, 슬리퍼 廢棄物을 790°C에서 熱分解한 境遇 水素가 3.99%, 메탄이 18.22%로 가장 낮았고 二酸化炭素는 32.48%로 第一 높게 나타났는데, 이는 原物質 自體의 炭素나 水素成分이 적고 反應槽內의 空氣를 完全히 除去하지 못해 酸化에 依한 燃燒 反應이 일어나 二酸化炭素의 濃도가 높게 나타난 것으로 判斷된다. 또한, 廢고무를 急速加熱한 境遇가 緩速加熱한 境遇보다 水素의 濃도는 높으나 메탄의 濃도는 낮게 나타났는데, 이는 急速加熱의 境遇가 緩速加熱에 비해 高溫에서의 反應時間이 길어 生成된 메탄가스가 水素로 轉換되는 2次熱分解反應<sup>36)</sup> (secondary pyrolysis reaction), 即  $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 + \Delta H$ 의 反應이나  $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 - \Delta H$ 의 反應이 일어난 것으로 思料된다. 그러나 熱分解反應에 對해서는 吸熱反應인  $C + H_2O \rightarrow H_2O + CO + \Delta H$ ,  $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2 + \Delta H$ ,  $C + CO_2 \rightarrow 2CO + \Delta H$  등을 1次熱分解反應<sup>29)</sup> 으로, 發熱反

應인  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 - \Delta H$ ,  $C + O_2 \rightarrow CO_2 - \Delta H$ ,  $C + 2H_2 \rightarrow CH_4 - \Delta H$  등을 2次熱分解反應으로 보는 見解<sup>29)</sup> 도 있어, 아직까지 熱分解反應에 對한 모든 理論들이 明白하게 究明되어 있는 것은 아니라고 보겠다.

## 6. 洗淨液의 BOD, COD, pH 分析 結果

Table 13은 原廢棄物을 熱分解해서 生成된 가스를 洗淨한 溶液의 BOD나 COD, pH를 測定한 結果로, 廢고무의 境遇는 pH 13.4의 0.1N 水酸化나트륨溶液(100ml)을 슬리퍼廢棄物과 廢PVC는 蒸溜水(100ml)를 洗淨液으로 使用하였다. 結果를 살펴보면, 모든 洗淨液의 COD 값이 BOD 값보다 훨씬 높게 나타난 點으로 보아, 이들 洗淨液들은 生物學的으로 分解가 안되는 物質을 많이 含有하고 있는 것으로 判斷되며, 이들을 廢水處理할 때는 生物學的인 處理보다는 化學的인 處理를 해야 할 것이다. 한편, 廢PVC의 洗淨液pH가 0 以下로 나타난 것은 熱分解時에

Table 13. BOD, COD and pH values of scrubbed solution

Sample		COD (mg/l)	COD (mg/l)	pH
Waste rubber	400, R	285	5,135	9.1
	500, R	336	4,978	9.8
	600, R	375	6,586	10.3
	700, R	420	5,286	10.1
	790, R	405	6,194	9.5
	400, S	165	6,899	9.3
	490, S	330	4,626	8.7
	560, S	165	5,057	8.8
	650, S	195	4,704	8.8
	750, S	255	4,360	8.7
Waste Slipper	400	180	5,960	8.3
	500	210	5,680	8.1
	600	263	5,080	8.3
	700	210	7,000	8.1
	790	225	3,640	7.7
Waste PVC pipe	450	270	6,664	Below 0
	550	420	7,605	"
	650	270	7,213	"
	750	145	6,429	"

發生된 鹽化水素가스가 蒸溜水에 녹아 強酸인 鹽酸을 生成한 것이며 WSL<sup>36)</sup>이나 Kaminsky<sup>34)</sup>에 依하면, 發生된 鹽化水素가스를 洗淨시키기 前에 먼저 吸着法에 依해 不純物(주로 炭化水素)을 除去한 後에 洗淨液으로 洗淨시키면 良質의 鹽酸을 回收할 수 있고, 이렇게 生成된 鹽酸은 下水處理場에서나 鑄物의 表面을 씻는 稀薄酸(pickling acid)으로 使用할 수 있다고 報告한 바 있다. 그러나, 이를 實用化하려면 먼저 重金屬問題나 經濟性 등이 檢討되어야 할 것으로 본다.

#### IV. 結 論

廢고무, 슬리퍼廢棄物 및 廢PVC 파이프 등의 産業廢棄物을 對象으로 實驗室規模의 回分式熱分解裝置로 常溫常壓下에서 外部加熱을 하여 熱分解實驗을 하고, 여기에서 生成되는 固形炭化物, 回收油 및 가스의 回收率과 元素構成成分, 發熱量, 重金屬含量, 가스의 構成物質 등을 分析한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 熱分解溫度가 400℃에서 700℃로 增加하면, 廢고무, 슬리퍼廢棄物 및 廢PVC 파이프의 固形炭化物의 回收率은 各各 47%에서 34%로, 59%에서 41%로, 46%에서 37%로 減少하고, 가스의 回收率은 各各 0.05%에서 0.78%로, 1.03%에서 2.67%로, 0.32%에서 0.96%로 增加한다. 그러나, 기름의 回收率은 廢고무와 슬리퍼廢棄物의 境遇 400℃에서 各各 46%, 24%, 600~700℃에서 各各 57%, 35%로 熱分解溫度가 增加하면 回收率도 增加하다가, 790℃가 되면 各各 55%, 34%로 약간 減少하는 傾向을 나타냈으며, 廢PVC의 境遇도 450℃에서 19%, 550~650℃에서 20%, 750℃에서 18%로 廢고무나 슬리퍼廢棄物의 境遇와 비슷한 回收樣相을 보여 주었다. 또한, 廢고무의 境遇 急速加熱이 緩速加熱에 비해 固形炭化物의 回收率은 3~4%程度 낮고, 가스와 기름의 回收率은 各各 0.04~0.46%, 3%程度 높게 나타났다. 따라서 願하는 物質의 種類에 따라 熱分解

處理條件을 달리해야 할 것이다.

2. 生成된 固形炭化物이나 回收油를 元素分析한 結果, 廢고무의 固形炭化物의 境遇는 黃含量이 1.46~2.63%로 적고, 發熱量은 7,087~7,966 Kcal/kg 으로 높아 低黃固體燃料로서 使用可能性을 보여주고 있으나, 슬리퍼廢棄物과 廢PVC의 固形炭化物의 境遇는 黃含量은 各各 0.36~0.44%, 0.48~0.58%로 적으나, 發熱量이 各各 942~2,545 Kcal/kg, 3,065~4,273 Kcal/kg 으로 낮아 이를 燃料로 使用時에는 發熱量이 높은 炭化物과 混合하여 使用하는 것이 必要하다. 또한 回收油의 黃含量은 廢고무의 境遇가 3.28~2.61%, 슬리퍼廢棄物의 境遇가 2.71~2.88%, 廢PVC의 境遇가 2.90~3.22%로 세 境遇 모두 벵커C油의 3.4%보다 적고, 發熱量은 各各 9,800~11,020 Kcal/kg, 9,780~9,870 Kcal/kg, 9,770~9,810 Kcal/kg 으로 벵커C油의 10,330 Kcal/kg 과 비슷하여 低黃液體燃料로서 使用可能性을 보여 주고 있으나, 深한 刺戟性的의 냄새를 내기 때문에 이를 除去하는 方法이나, 불꽃安定度, 燒却時 大氣汚染物質 排出量 등에 關한 檢討도 아울러 이루어져야 하겠다.

3. 生成된 固形炭化物을 溶出試驗한 結果, 廢고무와 슬리퍼廢棄物의 境遇는 Cd, Cu, Pb, Zn 모두 우리나라의 有害産業廢棄物處理基準以下로 나타났으나, 廢PVC의 固形炭化物을 溶出した 境遇는 Cd과 Pb의 含量이 有害産業廢棄物處理基準보다 各各 1~2倍, 5~7倍程度, 높게 나타나, 이를 再活用할 때는 重金屬汚染問題를 考慮해야 할 것이다.

4. 廢PVC는 300~400℃ 附近의 熱分解溫度에서 20分間 加熱하면 結合鹽素의 90%以上이 鹽化水素가스로 噴出되므로, 1段階에서 300~400℃로 加熱하여 鹽化水素가스를 除去하고, 2段階에서 高溫으로 熱分解하는 後高溫處理方法이 바람직하다.

5. 生成된 가스의 構成物質을 分析한 結果, 水素가 3.99~35.61%, 메탄이 18.22~32.50%, 에탄이 5.17~5.87%로 나타났다.

6. 燒却處理가 困難했던 슬리퍼廢棄物은 熱分

解處理가 效果的인 處理方法 中の 하나로 判斷되며, 슬러지廢棄物과 같이 燒却處理가 困難한 難燃燒性 廢棄物 中 熱分解處理가 可能한 廢棄物에 對한 調査와 이들을 效率的으로 處理할 수 있는 熱分解處理方法 및 其他 處理方法에 對한 研究도 活潑히 이루어져야 하겠다.

7. 熱分解處理方法이 燒却處理方法에 비해 經濟的이라는 外國의 研究報告도 있으나, 生成物質의 市場開發 可能性을 土臺로, 有害廢棄物이나 難燃燒性 廢棄物을 安全하게 處理할 수 있는 價値를 考慮해서 熱分解處理方法에 對한 全般的인 經濟性이 評價되어져야 한다고 본다.

### 參 考 文 獻

1. 環境廳, 産業廢棄物管理, pp. 14~15, 1985.
2. M.Hiraoka, T.Majima, K. Tadao, M. Naruse, Studies on pyrolysis process of sewage sludge, The 8th Conference of International Association on Water Pollution Research in Sydney, Australia, 1976.
3. 後藤典弘, 中杉修身, 廢棄物資源化의 시스템과 技術, 日刊工業新聞社, 東京, pp. 15 ~ 20, 1977.
4. 山田浩一, 福山丈二, 本多淳裕, 플라스틱廢棄物의 熱分解處理, 用水と廢水, 15(6), 1973.
5. 安藤宏, 阿部敏次, 猪俣紀, 메칠메타아크릴樹脂廢棄物의 熱分解(플라스틱 廢棄物의 熱分解에 關한 研究(第2報)), 公害資源研究所報, 4(1), 1974.
6. R.S. Ottinger, J.L. Blumenthal, D.F. Dal Porto, G.I. Gruber, M.J. Santy, and C.C. Shin, Recommended methods of reduction, neutralization, recovery, or disposal of hazardous wastes, EPA-670/2-73-053-C, 1973.
7. V.L. Hammond, L.K. Mudge, Feasibility study of use of molten salt technology for pyrolysis of solid wastes, U.S. EPA, PB 238 674, 1975.
8. M.D. Schlesinger, W.S. Sanner, D.E. Wolfson, Pyrolysis of waste materials from urban and rural sources, The 3rd mineral waste utilization symposium in Chicago, Illinois, 1972.
9. F.S. Howard, T.D. Allen, G.F. Kroneberger, Energy production through sludge/refuse pyrolysis, J. WPCF, 51(4) 1979.
10. 池谷浩之輔, 有機系産業廢棄物의 乾留再資源化實證プラント, 産業と環境, 1月號, 1983.
11. 佐伯康治, 廢棄物의 流動熱分解による資源化, 燃料及燃燒, 45(8), 1978.
12. 佐伯康治, 現代技術體系と廢棄物處理의 技術とシステム, 日刊工業新聞社, pp. 192~227, 1980.
13. 島田一成, 齊藤辛雄, 古江俊樹, 固形廢棄物의 熱分解油化プロセス, 케미칼·엔지니어링, 2月號, 1980.
14. 環境産業新聞社編集部, RDF(液體燃料)化への挑戰, 都市と廢棄物, 13(12), 1983.
15. 環境産業新聞社編集部, RDF(固體燃料)化への挑戰, 都市と廢棄物, 13(10), 1983.
16. D.B. Sussman, Baltimore demonstrates gas pyrolysis, EPA/530/SW-75d.f., 1974.
17. 笠岡成光, 플라스틱廢棄物からの活性炭製造法の研究, PPM, 7月號, 1979.
18. F. Shafizadeh, C.McIntyre, H. Lundstrom, and Yun-Lung Fu, Chemical conversion of wood and cellulosic wastes, NTIS, 1974.
19. 福本勤, 廢棄物處理技術(增補: 廢棄物資源化技術), 共立出版株式會社, 東京, p. 404, pp. 459~461, 1977.
20. 鄭南朝, 李愈遠, 裴佑根, 朴虎聲, 劉基湖, 金三權, 金用萬, 熱分解施設을 利用한 有機系廢棄物의 資源回收에 關한 研究, 國立環境研究所報, 1985.
21. Annual book of ASTM standards, section 11, Vol. 11.04, p. 375, 1985.
22. 環境廳, 環境汚染公定試驗法, 1983.



23. American Public Health Association, Standard method for the examination of water and wastewater, 16th edition, 1985.
24. E.R. Kaiser and S.B. Friedman, The pyrolysis of refuse components, Presented at 60th Ann. Mtg. AICE, Nov. 26-30, 1967.
25. F.B. Boucher, E.W. Knell, G.T. Preston, G.M. Mallan, Pyrolysis of industrial wastes for oil and activated carbon recovery, EPA-600/2-77-091, 1977.
26. G. Tchobanoglous, H. Theisen, R. Eliassen, Solid wastes engineering principles and management issues, McGraw-Hill Publications Co., New York, N.Y., pp.277-279, 1979.
27. D.G. Wilson, Handbook of solid waste management, Van Nostrand Reinhold Company, New York, pp. 191-194, 1977.
28. D.J. Hargerty, J.L. Pavoni, J.E. Herr, Jr., Solid waste management, Van Nostrand Reinhold Company, New York, pp. 89-91, 234-237, 1973.
29. P.A. Vesilind, A. Rimer, Unit operations in resource recovery engineering, Prentice-Hall, INC., Englewood Cliffs, New Jersey, pp. 357-387, 1981.
30. V. Cavaseno and the staff of chemical engineering, Industrial wastewater and solid waste engineering, McGraw-Hill Publications co., New York, N.Y., pp. 265-272, 1980.
31. A.F.M. Barton, Resource recovery and recycling, John Wiley & Sons, New York, pp. 139-140, 1979.
32. J.C. Bailar, Jr., T. Moeller, J. Kleinberg, C.O. Guss, E. Castellion, Chemistry, Academic Press, p. 377, 1978.
33. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Air sampling instruments for evaluation of atmospheric contaminants, 5th edition, p. R-12, 1978.
34. W. Kamminsky, H.S. Hamburg, Pyrolysis of plastic wastes and used tyres in a fluidised bed reactor, Kunststoffe 68, 5, 1978.
35. 山中唯義, 廢プラスチック處理資源化技術の動向, 産業と環境, 6月號, 1983.
36. E. Douglas, M. Webb, and G.R. Dabon of the Warren Spring Laboratory, Stevenage, Herts, The pyrolysis of waste and product assessment, U.K.
37. 村田徳治, 産業廢棄物有害物質ハンドブック, 東洋經濟新聞社, 東京, pp. 79-82, 1976.
38. 環境廳, 環境保全法, 1981.