

## 폐플라스틱 재활용 신기술 소개

일본에서는 아직까지도 방대한 양의 플라스틱 폐재가 매립에 의해 폐기 처분되고 있다. 최근에는 환경보호를 중시한 생활 및 경제활동 스타일에 큰 변환이 필요하게 되었으며 그 플라스틱 폐재를 재이용하기 위한 기술개발이 적극적으로 진행되고 있다. 열가소성 수지에 대해서는 용융 후 재성형 함으로 재활용이 가능하나, 열경화성은 어려운 형편이다. 그래서 이들 열경화성 수지의 재이용의 한 형태로서 활성탄을 제조하는 시도가 이루어지고 있다. 그 한 예로서 페놀(Phenol)수지를 원료로 해서 활성탄의 제조가 가능한 것으로 보고되었다. 그러나 이들의 연구에서는 비교적 순도가 높은 페놀수지가 사용되고 있으며 세공형성에 영향이 있다고 생각되는 칼슘염이나 목분 등 여러 가지 첨가물이 많이 함유되어 있어 실제의 페놀수지 폐재를 사용해서 활성탄을 제조한 예는 거의 볼 수 없다. 본 리포트에서는 플라스틱 성형공장에서 발생한 실제의 페놀수지 폐재를 원료로 해서 수증기 부활에 의해서 활성탄을 제조하고, 이때의 탄화온도, 활성화 온도, 활성화 시간 및 수증기량 등이 활성탄의 세공구조에 끼치는 영향 등에 대해서 검토했다.

토양이나 바다에서 분해하는 생분해성 플라스틱이 차세대의 플라스틱재료로서 주목을 받고 있다. 이 때문에 새로운 플라스틱으로 사용할 수 있으며 필요 없을 때는 재생가능한 원료(Monomer, Oligomer)로 간단히 변환할수 있는 방법을 개발했다. 분해 재조합의 촉매로서는 효소(Lipase)를 사용하고 있으며 반응은 온화한 조건에서 할 수 있다. 독성물질을 사용하지 않고 에너지 사용량을 대폭 억제 할수 있으며 지구에 순응한 과정으로 되어있다. 대표적인 지방족 폴리에스터(Polyester)의 하나인 Poly  $\epsilon$ -capro Lactam(PCL, 분자량4만)을 사용했을 경우는 폴리머(Polymer)를 유기용제(Toluene)에 녹이고 리파제(Lipase)를 가해서 60 $^{\circ}$ C로 가열, 하루 경과하면 분자량 500이하의 올리고머(Oligomer)로 변환된다. 또 남은 올리고머와 리파제의 혼합물을 다시 60 $^{\circ}$ C로 가열하면 수시간에 분자량 1~2만 정도의 폴리머를 얻을 수 있다. 이 Cycle을 계속 반복도 가능하다. 또 PCL이외의 지방족 폴리에스터라도 이 기법에 의해서 분해, 재 조합할 수 있다. Lipase는 본래 ester결합을 절단하는 효소이나 적절한 반응조건을 부가함으로써 분해, 조합을 할 수 있다. 환경조화의 기술은 여러 가지 방법으로 이용하는 것이 필요하며 생분해성과 재활용성을 겸한 기술이 흥미를 끈다.

Okoyama대학 공학부의 Sakada교수, Buto조교수, 아스히-우딘조수등의 연구 그룹은 산업폐 고무와 플라스틱을 같이 열분해함으로써 분해유의 추출이 25%이상 향상시키는 일이 가능함을 규명했다. 폐고무의 재활용은 재생고무나 고무가루 등에 의 물질재활용이 실용화되어 있으나 보다 재자원화의 폭을 넓히는 화학적 재활용은 웬만해서 진행되지 않고 있다. 이번 연구성과는 대폭적인 회수율증가로 실용화에 한 발 가까이 다가섰다는 평가를 받고 있다. 연구 그룹은 최종적으로 재이용을 늘릴수 있는 석유에 가까운 형태의 재자원화를 지향한다. 연구 그룹은 폴리에틸렌(PE)과 폴리프로필렌(PP)의 펠렛, 거기에 각종 고무시료를 반응기에 넣어 반응기내를 질소가스로 치환한 후 분해 반응온도까지 가열했다. 유출되는 분해액은 Mess Cylinder에, 생성가스는 Tefron pack에 포집해서 가스 Chromatography로 분석했다. 그 결과, PP단독 액 회수율은 중량비로 70%, Ethylene-Propylene diene 고무(EPDM)는 40%였으나, PE와 EPDM을 함께 열처리 분해(380 $^{\circ}$ C)한 결과 실제 회수율은 69%였다. 이는 계산에 의한 회수율(55%)에 비해서 25%가 많은 결과이다. 또 PP단독의 회수율은 10%증가했다.

또 Gas chromatography로 분석한 분해유의 조성은 EDPM과PE를 같이 처리한 경우, PE단독의 분해유에 가깝고 등유와 경유의 혼합물과 비슷한 상태였다. 촉매(Silica Alumina계)의 이용을 검토한 결과로는 15%정도의 액 회수율향상을 보았다. 앞으로 개발기술을 실용화해 나가는 데 있어서는 분해유의 유기유황화물의 제거나 탄소찌꺼기의 유효이용을 포함한 Process개발이 필요하나 고무와 플라스틱을 함께 처리함으로써 대폭적인 회수율 증가를 얻었다는 것은 앞으로 폐고무의 화학적 재활용을 위한 중요 기술사례가 될 것 같다.

Kanekura는 처리비용이 대폭 줄면서도 양질의 기름을 얻을 수 있는 새로운 타입의 폐플라스틱 유화장치를 개발했다. 종래 장치는 Tank reactor에서 열분해하고 있었으나 동장치는 수평이동상 방식을 채용함으로써 기름의 더러움의 원인인 카본도 거의 발생하지 않는다고 한다. 이 폐플라스틱 유화장치는 주로 산업계 폐기물의 폐플라스틱용으로서 Polyethylene, Polystyrene, Polypropylene의 3대 수지에 대응한 것이다. 감용화 기능도 부착되어 있으며 전처리의 수고도 줄어든다. 장치의 가격은 주변설비(부착되는 설비)도 포함해서 5,500만 엔~6,500만엔 정도가 될 것으로 예상된다. 동사에서는 1시간에 200kg의 폐플라스틱을 처리했을 경우 일일 처리비용은 약48,000엔이 소요될 것으로 예상하고 있다. 기름을 적정 가격으로 매각하면 위탁처리비를 제하고도 Plus수익을 얻을 수 있을 것이라고 한다. 종래의 Tank reaction방식의 경우 처리량이 적어서 열효율이 좋지 않고, 또 대량의 카본이 발생, 기름이 새까맣게 되어 후처리도 필요했다. 수평이동상 방식은 얇은 층에 촉매로서 모래를 깔고 열분해하는 방법을 채용하고 있다. Mitsubishi중공업이 수직형을 실용화하고 있으나 수평형의 기구와 Polymer의 분해반응에 의해서 smooth하게 된다고 한다. 또 모래, 상의 이동속도, 열분해 온도, 원료공급량의 세가지의 제어를 조합하여 연료가스, 등·경·중유라는 각 성분을 임의로 회수할 수 있는 것도 point이다. 신장치의 개발에서는 폐플라스틱 분해의 전무자인 Kuroki씨(고분자분해연구소 소장)로부터 협력을 얻었다. 앞으로도 영화비닐 대응 등 응용장치의 개발을 계속하는 한편, 유화에만 구애되지 않고 폐플라스틱의 고부가가치 이용도 지향해 갈 계획이다.

AIES는 "모노머회귀법"에 의한 순환형 PET병 화학적 재활용 시스템 「APORES」를 개발하여 사용을 마친 PET병을 폴리에스터 모노머로 화학분해하여 버진과 동등한 수준으로 펠렛화하는 것으로 병에 부착된 부착물이나 내용물의 잔사가 있어도 순수한 상태로 재생할 수 있는 기술로서 크게 주목되고 있다. 사용을 마친 PET병을 수증분쇄 등의 처리를 행하여 잡물을 제거한 후 폴리에스터 모노머로 화학분해 후 정제하여 고순도 폴리에스터 모노머로 한다. 이고순도 모노머를 공지의 방법에 의해 용융중합을 행하여 폴리에스터 펠렛으로 한다. 이 시스템으로 정제된 폴리에스터 펠렛은 버진과 동등한 품질 및 강도를 갖는다. 착색병 결정부분도 처리할 수 있는 외에 분해공정에 부생성물도 발생하지 않는다는 이점이 있다. 가격도 기존의 Material Recycle 제품과 비교하면 2~3배 이상으로 향상된다고 한다.

미국의 「이스트만 케미칼」이 재활용이 어려운 PET 포장재로도 사용이 가능한 고품질 PET를 얻는 경제적인 해중합(Depolymerization)리사이클링 기술을 개발하였다. '가용매분해 화학적 리사이클링'(solvolysis chemical recycling)에 기초한 이 공정은 색소, 코팅, 차단재(barrier material)등을 함유한 포장용 PET를 원산PET보다 저렴한 가격으로 재회수하는 공정이다. 이와 같은 경제성은 공정상 모든 부대비용, 즉 세척, 분쇄, 포장 등에 드는 비용을 감안해도 유지된다. 재회수된 투명한 수지는 버진(virgin) PET와 동일하므로 버진 PET와

혼합하여 사용될 예정이다. 현재로서는 100% 재활용 PET만으로 이루어진 상업제품의 출하는 고려되지 않고 있다. 초기 단계의 상업적 적용은 이스트만의 유럽 현지 세군데 PET 공장 중 한 곳에서 이루어질 것이다. 이 기술의 효율은 지난 몇 개월에 걸쳐 진행된 파일럿 테스트에서 입증되었다. 이 공정에서 PVC불순물은 1%까지 아무 문제없이 허용된다. 현재 유럽연합은 모든 포장재에 15%의 재활용 소재를 사용하도록 하는 조치를 2002년 법제화할 예정인데, 이에 대해 화학적으로 재활용되는 재료의 양이 그러한 법률을 감당할 만한가에 대해 논의가 이루어지고 있다. 유럽의 PET재활용협회인 Pet core의 책임자 Henk Hansler는 화학적재활용에 관한 전망은 긍정적이라고 말한다. 그는, 「밀러양조」가 PET맥주병을 선보였을 때 몇몇 환경단체들이 반대한 이유는 그것이 재활용되기 힘들다는 것이었는데 이스트만이 개발한 새로운 공정은 현재 사용되고 있는 어떠한 PET포장재도 재활용할 수 있음을 지적한다.

성형기술의 괄목할 만한 진보로 인하여 저온 저장용기 제조 블로우 몰딩 분야의 응용성을 한층 강화시켜 주고 있다. 플라스틱 솔루션 몰딩사는 크리오팍이라는 상품명을 가진 저온용기 2단 블로우 몰딩 공정을 소개하고 이 신공정이 식품 및 채소류 포장에 이용되는 PET 단층 저장용기 제품의 제조에 있어서 적용되는 고온 충전 및 고온 살균 과정 (섭씨 100도 또는 그 이상의 온도)을 잘 견뎌 낼 수 있도록 개선된 성능을 보여 준다. 고한다. 저온 블로우 몰딩에 대한 상업적 가치가 확인된다면 현재 다층 재질로 할 수 밖에 없는 PET/PEN 혼합 다층 공압출 제품과 다양한 저장용기 코팅 제품에 대하여 상당한 경쟁력을 가질 수 있을 것으로 전망된다는 것이다. 이 방법은 매우 경쟁력이 있는 것으로서 상당한 이익을 창출할 수 있는 차세대 PET저장용기 제조 시스템이며 이의 응용분야는 고온 충전 방법을 이용하는 식품, 수프 및 소스, 그리고 우유 및 맥주 저장 용기 분야가 될 것이라고 한다. 이 신기술의 상당 부분은 플라스틱 솔루션사에 의해 엄중히 보호되고 있으며 이를 이용한 제품 생산에 박차를 가하고 있고 이 기술의 타 회사로의 라이선싱에 비중을 두고 있다고 한다. 이 기술을 지난해 특허화한 커트 루프만은 이 회사의 사장이며 동시에 수석 관리 감독자로서 저온 공정에 대한 상세 사항을 소개하고 있다. 이 기술의 핵심은 액체 질소를 이용하는 것으로서 P PET 초기 성형 과정의 블로우몰딩 공정이 진행되는 동안 액체 질소를 주입하는 방법이라고 한다. 또한 이 공정은 150°C 이상에 달하는 고온 성형틀을 통하여 PET 용기에 대한 극한의 온도 설정 과정을 포함하고 있다고 한다. 일반적인 표준 가열 온도가 PET용기의 경우 120°C에서 130°C 정도의 범위에 든다는 사실과는 대조적인 것이다. 이렇게 성형 온도를 높여 주는 것은 저장 용기 재질 내의 결정성을 부여하는 것으로서 이렇게 하면 고온 충전 과정에 대한 안정성을 증대시킬 수 있다고 한다. 이러한 결정성 증대는 용기 재질의 침투 방지 효과를 증대시키며 저장 용기의 성질 중 가장 중요한 강도의 증진에도 모 할 수 있다고 소개하고 있다. 참고로 일반적인 PET저장 용기의 두께는 약 0.4 ~ 0.5 mm이다. 이 공정 기술이 갖는 비밀은 극저온의 액체 질소와 고온 설정 단계를 병행하여 비용적 측면에서 효율적인 저장 용기를 생산 할 수 있다는 것이다. 루프만은 이 속임수와도 같은 기술에 대한 설명을 거절했다. 그러나 익명을 요구하는 한 산업계 관계자의 말에 따르면 용기 제조시 액체질소가 저장 용기 내부로 주입되어 저장 용기 내벽을 냉각시키고 PET재질의 일반적인 결정성 형태를 유지 시켜 준다는 것이다. 반면 고온에 해당하는 외벽은 높은 결정성을 갖게 된다. 이러한 형태는 결정성 차이로 구분되는 전이 영역이 생성된다는 것이며 그 형태는 저장 용기에서 요구되는 기계적 강도와 침투 방지 성능을 주게 된다는 것이다. 또 다른 정보에 의하면 분자 전이영역을 형성하는 고온 설정 공정이 있기는 하지만 이 회사의 공정으로 제과되는 저장 용기에 버금가는 공정은 없다고 한다. 루프만의 주장에 따르면 이 액체질소를 이용하

는 고온 블로우 몰딩 공정은 불량률이 현저히 낮아서 기존 고온 설정 기술에서 약 30 ~ 50%의 불량률이 나타나는 것과는 대조적이라는 것이다. 더욱이 액체 질소 냉각을 이용하기 때문에 제품 생산시 가열과 냉각 과정에 의해서 설정되는 생산 회전 시간을 감소시켜 줄 수 있다고 한다. 그리고 이 공정에는 비교적 저가 원료로서 주로 섬유 제조에 이용되는 5.18 N PET 수지를 이용할 수 있기 때문에 비용적 이점이 있다고 한다. 액체질소 주입 장치는 MVE 사로부터 제공되었으며 이 회사는 플라스틱 솔루션사와 이 공정의 개발에 함께 참여했다고 한다. MVE,사 응용기술 분과 프로젝트 책임자인 로프 힐랜드는 블로우 몰딩 분야의 냉각수 단으로서 액체 질소의 이용방법 이 정립되어 가고 있으며 저장 드럼이나 쓰레기 수거통 같은 제품 제작에 이용되고 있다고 언급하였다 '峯리오팩' 공정과 매우 유사하게 산업 응용분야에서 액체 질소는 블로우 몰딩 제품의 생산시 회전율을 높이기 위한 냉각제로서 이용되고 있다. -냉각 기능 외에도 액체질소는 용기 제조시 제품 내벽에 생성되는 뒤틀림 현상 및 세로무늬 발생 현상을 방지하고, 고온 충전 후 위쪽공간에 생성되는 진공 현상을 방지하는 기능을 수행한다. 북미 지역에서 이 크리오팩 공정을 적용하고 있는 두 업체는 이 공정을 이용하면 고온 충전 식품 포장시 요구되는 고결정성을 얻을 수 있다고 설명한다. 그러나 차단 효과 면에서는 플라스틱 솔루션사의 주장에는 과장된 점이 있어서 실제로는 다층 공압출 공정으로 제조되는 PET 용기 제품의 기체 침투차단 성능에는 미치지 못하는 것으로 보인다. 고 언급했다. 맥주 용기 같이 차단특성이 중요시되는 분야에 있어서 요구되는 차단 효과가 12주 동안의 시험시 산소투과율이 1ppm이하이어야 하며 최소한 이산화탄소 농도 유지율이 85% 이상이 되어야 한다. 이러한 기준은 현재 공압출로 제조되는 3 내지 5층 구조의 다층 PET 저장용기조차도 만족시킬 수 없는 수준인 것이다. 이점에 대하여 루프만이 자신의 공정이 갖는 특정 가스차단 성능을 밝히지는 않았다. 그러나 이 공정이 항구적인 자외선차단 효과 및 맥주용기 또는 탄산음료 용기에 해당하는 침투방지 기준에 만족하는 성능을 보여 준다고 지적했다. 크리오팩 제조 공정의 주요 목표는 입구가 넓은 용기 제조분야에 있다고 한다. 산업 전문가의 추산에 따르면 이 분야의 시장은 북미지역에서만 연간 약 40억개 정도에 달하며 현재 거의 모든 제품이 유리용기로 제작되고 있다는 것이다. 크리오팩 공정의 첫 상업적 적용은 16온스 우유 용기로서 달라스의 웨브스 다이어리사의 생산 라인에 적용된다고 한다. 올해 말 경 플라스틱 솔루션사는 입구가 넓은 26온스용 토마토 파스타 소스 저장용기를 마마 리조스 식품 회사에 납품을 목적으로 생산할 계획이라고 한다.

Unitica는 최근 PET섬유를 베이스로 한 전기절연재용 난연성 극박시트를 개발하였다. 독자적 수지 composite기술에 의해 3층구조를 채용하여 종래의 1/5인 0.1mm두께로 100℃이상의 내열성을 부여하는 것에 성공하였다. 절연재 용도에서 선행하고 있는 PVC시트의 대체를 목표로 한 것으로 내년도에 연간 100톤의 규모로 육성할 방침이다. Unitica는 열가소성 폴리에스터 수지를 기재로 유리섬유나 무기필러를 균일하게 충전, 복합화 한 수지 Composite 시트인 「유니레이트」의 사업을 전개하고 있다. 주로 누전 브레이커부품, 회로기판, 2차전지 등의 전극접점 테스트용 보드 등의 용도에 공급하고 있으며, 宇治공장에 연간 1천톤의 생산설비를 갖추고 있다. 지금까지 일반의 표준타입에 더하여 대전방지 그레이트, 고강도 캐리어재용(材用), 극박타입 「M시트」 등 다양한 요구에 부응한 생산설비의 강화를 도모하고 있다. 금번에 새로이 개발한 난연성 그레이트는 난연제를 혼입한 "M시트"를 중앙에, 양측을 투명성, 내열성이 우수한 보강용 수지를 샌드위치한 3층구조에 의해 실용화 한 것이다. 독자의 복층 시트화 기술 등에 의해 종래의 1/5인 0.1mm두께의 극박화를 실현하였다. 물성면에서는 인장강도, 곡률강도 모두 PVC시트 이상의 성능을 가지며, 구부림곡률, 구멍뚫기 등

의 가공성도 양호하기 때문에 제품의 수율도 향상되는 등의 특징을 갖고 이싸. 동사에서는 내년도의 본격전개를 목표로 각종 OA기기, 휴대전화, 정보단말기기 등의 전기절연재용도에 서 샘플출하를 개시할 예정이다. 초년도에는 먼저 100톤 체제로 시작하여 정보통신기기 분야 등에서의 시장개척에 따라 점차 생산량을 확대해 갈 생각이다.