

## 플라스틱 리사이클 기술의 개발동향

최세영 · 서홍석 · 황선일

### 1. 서 론

최근 고분자 합성기술이 발전함에 따라 우리들 일상생활에서 플라스틱 이용이 증가되고 있으며, 배출되는 폐플라스틱의 형태도 다양해져 소각만으로는 처리가 어렵기 때문에 리사이클의 중요성이 한층 부각되고 있다.

폐플라스틱의 리사이클은 재료 리사이클, 화학 리사이클, 열 리사이클 등 많은 방법이 알려져 있으나, 재활용보다는 환경에 대한 부하를 최대한 줄이는 것이 재활용의 목적으로 되어 있다.

한편 선진국에서는 순환형 사회형성추진법 및 폐기물처리 강화를 위한 법 개정이 추진되고 있으며, 포장용기, 가전, 건설자재, 식품, 가정용품, 퍼스널 컴퓨터 및 자동차의 리사이클이 시행되고 있다.

우리나라에서도 플라스틱 폐기물에 대하여 자원 절약과 재활용 촉진에 관한 법률의 제정과 제품의 포장 방법 및 포장재의 재질 등의 기준에 관한 법률이 발효됨으로써 폐플라스틱의 발생원을 줄이고, 재활용을 위한 노력이 계속 이루어지고 있다.

우리나라 생활계 플라스틱의 재활용 목표를 보

면, 2006년 170만 톤에서 2010년에는 200만 톤이 재활용될 것으로 예상되고 있으며, 이 가운데 매립소각은 85만 톤에서 55만 톤으로 줄어들고, 에너지 회수, 발전, 유화, 가스화, 고형화 연료 등 리사이클 기술을 이용하는 처리는 85만 톤에서 145만 톤으로 증가할 것으로 예상되고 있다.

우리나라에서도 플라스틱 폐기물에 대하여 1979년 합성수지 폐기물 처리 사업법이 제정되고, 1980년에 한국자원재생공사가 설립되면서 플라스틱 리사이클에 대한 관심이 커지고 있다. 1992년 자원 절약과 재활용 촉진에 관한 법률의 제정과 1993년 제품의 포장 방법과 포장재의 재질 등의 기준에 관한 법률(총리령)이 발효됨으로써 발생원



최세영

1979 경희대학교 학사  
1981 경희대학교 석사  
1984 경희대학교 박사  
1984~1986 경희대학교 강사  
1986~1986 청주대학교 응용화학과 교수  
현재



서홍석

1971~1979 한국과학기술정보센터  
1982~1991 산업연구원 특허정보처리부장  
1998~1999 산업기술정보원 연구기획조정실장  
현재 한국과학기술정보연구원 전문연구위원



황선일

1971 연세대학교 화학공학과 공학사  
1985 연세대학교 대학원 무기재료공학과 공학석사  
1971~1974 원진레이온(주) 기술개발실  
1974~1977 삼양필프(주) 기술연구실  
1977~1998 산업기술정보원 선임연구위원  
2002~현재 한국과학기술정보연구원 전문연구위원

의 감량화, 폐플라스틱의 재활용을 위한 노력이 계속 이루어지고 있다.

그러나 국내 재활용 업체가 영세하고 재활용 기술도 취약하여 손쉽게 구할 수 있는 버진(Virgin) 수지를 선호하기 때문에 플라스틱 리사이클 사업은 매우 저조한 상황이며, 낙후되어 있는 재활용 비율을 높이기 위해서는 폐플라스틱의 분리, 선별, 원료화, 제품 생산 등 각 단계에서의 핵심적인 요소 기술의 개발이 절실한 상황이다.

## 2. 기술의 개요

### 2.1 재료 리사이클

재료 리사이클은 넓은 의미로는 에너지 회수 등 열 리사이클에 대응하는 용어로서 원재료로 리사이클하는 것을 말하며 화학 리사이클까지 포함된다. 그러나 좁은 의미로는 물성의 변화 없이 재료, 특히 플라스틱 재료로서 재활용하는 것을 말하며, 이 경우에는 모노머 등 화학원료(Feed Stock)로 재활용하는 화학 리사이클은 포함되지 않는다.

재료 리사이클 기술에는 폐기된 병, 트레이 등 플라스틱을 세정, 살균하여 그대로 사용하는 재이용(Reuse) 방식과 열로 용융시켜 여러 가지 형태로 재성형하여 일용품, 대용 목재 등의 용도로 활용하는 재생 이용 방법이 있다. 리사이클 공정을 보면 분별수집, 압축 포장된 폐플라스틱을 선별, 이물제거, 분쇄, 세정, 금속 등의 분리, 비중분리 등 공정을 거쳐 플레이크나 펠릿을 얻고, 얻어진 원료는 재생품화 제조공정에서 여러 가지 상품으로 성형, 가공된다.

폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 염화비닐 등 4대 수지를 비롯한 배출량이 많은 수지는 재료 리사이클 비율도 그 만큼 높다. 이와 같이 배출량이 많은 수지는 동일한 수지의 폐플라스틱을 수집하기 용이하므로 리사이클도 쉬워진다. 메타크릴산 수지나 엔지니어링 플라스틱이 상대적으로 재생률이 높은 것은 성형 가공 공장 등에서 나오는 스크랩 등을 현장에서 그대로 사용할 수 있기 때문이다.

열가소성 수지는 재료 리사이클이 용이하고, 일

부 예외를 제외하면 비교적 높은 비율로 재생 이용되고 있으며, 열경화성 수지는 재료 리사이클이 어려울 것으로 생각하기 쉬우나 공장 내에서 성형품을 분쇄하여 동일한 종류의 수지 충전제로서 이용되고 있다. 페놀 수지 등은 성형품 분쇄물의 연마제로서 많이 사용된다.

재료 리사이클에서 문제가 되는 것은 이종 폴리머나 첨가제의 혼입이며, 또한 부분적 가수분해 등으로 열화된 폴리머의 혼입이다. 생분해성 플라스틱의 재료 리사이클도 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 등 범용 플라스틱과 같이 수집한 다음 이물분해, 선별, 분쇄 등의 전처리, 용융 및 펠릿화 등에 의해 수행된다.

플라스틱의 용도에는 일반적으로 그 나뉠대로의 성능이 요구되기 때문에 재료 리사이클은 성능의 저하를 피할 수 없고, 이 때문에 동일용도로 사용되기는 어려우며, 카스케이드형 리사이클<sup>1)</sup>로 되는 것은 어쩔 수 없다. 이 때문에 재료 리사이클 다음에는 화학 리사이클로 재생을 시도할 필요가 있다.

### 2.2 화학 리사이클

화학 리사이클은 플라스틱이 탄소와 수소로 구성되어 있다는 점을 이용하여 열이나 압력을 가하여 원래의 석유나 기초 화학원료로 되돌려 재활용하는 기술이다. 이러한 기술은 원료·모노머화, 유화, 고로 환원제로서의 이용, 코크스로의 화학 원료화 및 가스화 등에 적용되고 있다(표 2-1).

화학 리사이클은 기계적 리사이클에 대응하는 용어로서 열이나 촉매 등 화학적 수단을 사용하여 폐플라스틱을 재자원화 하는 기술로서, 열분해, 촉매나 용매에 의한 화학 분해(해중합 포함)로 나뉜다.

용도적인 관점에서 보면 생성물을 연료로 사용하는 열 리사이클과 생성물을 화학 원료로서 이용

1) 카스케이드형 리사이클 : 카스케이드란 단계상 폭포를 의미하며, 플라스틱 제품을 여러 가지 단계적으로 리사이클 하는 것을 말한다. 일반적으로 그레이드가 저하되면서 단계적으로 재료 리사이클이 반복되어 최종적으로는 열분해에 의해 연료로서 에너지가 회수되는 경우도 있다.

표 2-1 폐플라스틱의 처리방법<sup>1</sup>

| 구 분      | 리사이클 방법    | 이용예             |
|----------|------------|-----------------|
| 재료 리사이클  | 재이용        | Bottle, Tray    |
|          | 재생 이용      | 일용품, 대용 목재      |
| 화학적 리사이클 | 유화         |                 |
|          | 가스화        |                 |
|          | 모노머화       |                 |
|          | 고로 원료화     |                 |
|          | 코크스로 화학원료화 |                 |
| 서멀 리사이클  | 직접연료·에너지회수 | 발전 소각로          |
|          | 연료화        | 보일러, 발전, 시멘트 킬른 |
| 자연 분해    | 미생물, 광분해   | 매립 처분장          |
| 소각       |            | 쓰레기 소각로         |
| 매립       |            | 매립 처분장          |

하는 원료 리사이클(Feed Stock)로 나눌 수 있다. 따라서 화학적 재활용이란 용어에는 광의의 의미로는 화학 원료로서 재활용하는 Feed Stock(원료) 리사이클 외에 열분해 유화 기술이나 가스 생성물을 에너지로서 이용하는 열 리사이클도 포함된다. 그러나 일반적으로는 협의의 의미로 사용되고 있으며, 유화, 가스화, 고로 환원화, 코크스로 화학 원료화 기술로 대별할 수 있다.

최근 열분해반응에 대해서도 촉매를 사용하여 반응을 제어하는 정밀해중합기술이 개발되어 있다. 화학적으로 해중합하여 모노머를 재생하는 해중합기술은 사용하는 촉매나 용매에 따라 가수분해, 알코올분해, 글리콜분해 등이 있다. 또한 효소나 미생물을 재생 가능한 천연계 촉매로서 이용하는 생화학 리사이클법도 생분해성 플라스틱의 새로운 리사이클법으로서 기대된다.

### 2.2.1 유 화

유화 기술은 폐플라스틱을 무산소 상태에서 고온으로 가열하여 분자를 절단함으로써 저분자의 유기물을 얻는 것으로, 열분해, 수침분해, 수증기 분해 등이 있으며, 현재 대형 리사이클에서는 2단 열분해법이 일반적으로 사용되고 있다. 제1단계(300℃ 전후)에서 탈염화수소 처리를 하고, 제2단

계(400-500℃)에서 플라스틱의 분자를 절단하여 열분해 생성유를 얻는다.

플라스틱 중 아크릴 수지, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 나일론, PET 등은 단량체로 해중합이 용이하며, PMMA나 PS 등은 열분해에 의해 단량체 생산이 가능하고, 폴리우레탄, PET, 나일론 등은 가용매 분해(solvolysis)에 의해 단량체를 얻을 수 있다(표 2-2).

단일 성분으로 분리가 불가능한 혼합 폐플라스틱이나 오염이 심한 플라스틱은 열분해에 의해 액상 제품을 생산하거나, 가스화 반응을 통한 합성 가스의 제조, 수소 분위기에서 분해 반응을 일으키는 수소화에 의해 액상 제품을 생산할 수도 있다.

일반 폐플라스틱의 유화는 계량, 분쇄, 건조, 풍력선별 및 조립의 전처리 공정을 거쳐 정제유 회수공정과 재자원화 공정으로 되어 있다.<sup>3</sup> 열분해 공정에서는 먼저 PVC 등에 대한 염소대책으로서 스크류피더를 사용한 탈염소공정이 설치되어 있으며, 올레핀계 플라스틱이 분해되지 않고 PVC로부터 염소가 염화수소로서 탈리하는 온도(300-320℃)로 설정되어 있다.

생성된 염화수소는 소석회에 의해 CaCl<sub>2</sub>로서 제거되며, 일부는 20% 염산으로서 회수된다. 또한 비식품용 PET병이나 적층 PET가 원료 폐플라스틱에 혼입되어 있기 때문에 열분해에 의해 테레프탈산이나 안식향산이 생성된다.

탈염소된 올레핀계 플라스틱을 주성분으로 하는 용융 플라스틱은 약 400℃에서 열분해하고 생성된 가스는 냉각, 응축한 다음 분해드럼에 저장된다.

PET는 열분해에 의해 테레프탈산과 안식향산 등 승화성 물질이 생성되기 때문에 유화플랜트에서는 소석회를 첨가하여 칼슘염으로 제거하고 있다.<sup>4</sup> 그러나 700℃ 정도에서 다시 열분해하면 벤젠을 주성분으로 하는 유화도 가능하다. 소석회의 첨가량이 높을수록 벤젠으로의 선택성이 높고, 700℃에서는 약 36%의 벤젠이 생성되며, 또한 수증기 분위기에서 소석회와 함께 NiO를 첨가하면 900℃에서 가스화율은 약 77%로서 일산화탄소

표 2-2 플라스틱별 적용 리사이클 기술<sup>2</sup>

| 수 지 명 (약어) | Material Recycle | 모노머 회수 | Thermal Chemical | 비 고              |                      |
|------------|------------------|--------|------------------|------------------|----------------------|
| 열가소성수지     | PET              | ◎      | ◎                | ◎                | PET병만의 리사이클을 25.5%   |
|            | PVC              | ◎      |                  | ○                | 염소제거기술 진전            |
|            | PS               | ◎      | ○                | ◎                | EPS, PSP 등의 리사이클이 중심 |
|            | ABS              | ◎      | ○                | ◎                | OA 기기용 리사이클          |
|            | AS수지             | ◎      |                  | ◎                | 성형공장 등의 스크랩·폐재 재생    |
|            | LDPE, HDPE       | ◎      | ×                | ◎                | 성형공장 등의 스크랩·폐재 재생    |
|            | EVA              | ◎      | ×                | ◎                | 성형공장 등의 스크랩·폐재 재생    |
|            | PP               | ◎      | ×                | ◎                | 성형공장 등의 스크랩·폐재 재생    |
|            | 석유수지             | ×      |                  | ○                | Traffic 페인트가 대부분     |
|            | PVA              | ×      |                  | ◎                | 생분해성수지               |
| 열경화성수지     | 에틸렌비닐알코올수지       | ◎      |                  | ◎                | 기재(PE,PP 등)와 함께 재생   |
|            | 폴리염화비닐리덴         | △      |                  | △                | 염소제거기술 진전            |
|            | PMMA             | ○      | ◎                | △                | 열분해에 의한 모노머 회수       |
|            | TPE              | ◎~△    |                  | ◎~△              | 리사이클: 올레핀, 스티렌계      |
|            | 페놀수지             | ○      | ○                | ◎                | 시멘트원·연료, FRP로서 재생    |
|            | 요소수지             | ×~△    |                  |                  | 접착제 多, 재료리사이클 부적합    |
|            | 멜라민수지            | ×~△    |                  | ○                | 일부 화장판 리사이클 테스트      |
| 엔지니어링플라스틱  | 불포화폴리에스테르수지      | △      |                  | ○                | 시멘트원·연료, FRP로서 재생    |
|            | 에폭시수지            | ○      | △                | ◎                | 시멘트원·연료, 모노머화기술      |
|            | 폴리우레탄수지          | ○      | ○                | ○                | 연질폼 폐재는 리본디드재료       |
|            | 폴리에틸렌나프탈레이트      | △      | △                | ◎                | PET리사이클 기술 적용가능      |
|            | 폴리카보네이트          | ◎      |                  | ◎                | 스크랩·폐재를 이용한 재생펠릿     |
|            | 폴리아세탈            | ○      |                  | ◎                | 스폴·런너 이용이 과제         |
|            | 변성폴리페닐렌에테르       | ○      |                  | ○                | 스폴·런너 이용이 과제         |
| PBT        | ○                | ○      | ○                | 모노머회수는 PET기술이용가능 |                      |
| 폴리아미드 성형재료 | ○                | ○      | △                | 나일론6은 모노머회수기술완료  |                      |
| 불소수지       | ○                |        | △                | 공장폐재는 분체원료로 사용   |                      |
| 액정 폴리머     | ○                |        | ○                | 스폴·런너 이용이 과제     |                      |

주) ◎ : 실용화, ○ : 개발중이거나 실용화되었으나 양이 적음,

△ : 그다지 적합하지 않음, × : 부적합

(22%) 와 수소(19%)가 생성된다.<sup>5</sup>

폐플라스틱으로부터 염소를 제거하는 가장 일반적인 방법은 300-320℃ 정도에서 열분해하는 건식 탈염소처리 방법이다. 그러나 실제로는 반응장치에의 형식이나 가열방법에 따라 결과가 달라진다. PVC의 열분해 탈염소의 활성화에너지는 300℃ 이상에서 5 kcal/mol이다.<sup>6</sup> 그러나 리사이클의 전처리로서 탈염소처리를 하는 경우 열이동의 효율

화가 가장 중요하며, 제철용 집진더스트 중에서 염소를 사용하여 철, 납, 아연, 구리 등의 유가금속을 회수하는 염화회발법이 시도되고 있고,<sup>7</sup> 염소계 고형폐기물이나 함염소 폐유 등을 폐플라스틱 등과 함께 로터리 킬른에서 연소하여 발생하는 염소를 염화회발법의 염소원으로서 이용한다.

건식탈염소는 라디칼반응을 이용하는 프로세스이지만 이온반응을 이용한 탈염소법으로 알칼리

를 이용하는 습식법이 있다. 이 방법은 고온 알칼리 수용액을 사용하는 방법<sup>8</sup>으로, 이 방법을 이용한 플랜트가 덴마크의 Stigsaes Industrimiljo A/S에서 2만 톤/년의 규모로 가동되고 있다.

가용매 분해(Solvolyis)에서는 압출기나 교반 반응기를 사용하며, 반응물에 따라 차이가 있지만 반응 온도는 200℃ 정도이고 높은 압력을 필요로 하며, 생성물은 주로 단량체이다. 열분해는 유동층 반응기, 로터리킬른 등을 사용하는 경우도 있지만 탱크 반응기와 관형 반응기가 일반적이며, 반응 온도는 400-900℃ 범위이다. 생성물은 주로 에너지로 사용하기 위한 오일이며, 유동층 반응기에서는 가스상의 제품이 많이 생산된다(표 2-3).

가스화는 산화 분위기에서 반응을 시키므로 반응 시간이 짧은 유동층 반응기, 비말 동반 반응기 등이 이용되며, 1,000℃ 이상의 높은 온도와 100기압 이상의 높은 압력에서 반응시킨다. 생성물은 화학 원료로 사용하는 합성 가스나 연료용 가스의 형태로 얻어진다.

### 2.2.2 고로 환원화

제철소의 고로에서 철광석의 환원용 코크스 또는 미분탄의 일부를 대체하는 것으로 폐플라스틱이 사용되고 있다. 연결계 폐플라스틱은 용융조립기에 의해 어글로머레이트화된다. 한편 고품상태의 폐플라스틱은 2단 분쇄기에 의해 소정의 크기로 분쇄되어, 최종적으로는 고로 원료용 입도까지 정립된다. 이 과정에서 자력선별기 및 풍력선별기에 의해 금속 등 이물이 제거된다. 고로 내는 약 2,400℃의 고온으로 되어 있으며, 유입된 원료화

플라스틱은 순간적으로 일산화탄소와 수소 환원 가스로 되어 철광석을 환원함과 동시에 가열, 용해된다.

원료화 플라스틱은 고로에 유입됨으로써 코크스 또는 미분탄의 대체와 이산화탄소 삭감에도 기여한다. 원료화 플라스틱의 고로 내에서의 이용효율은 환원이용이 60%, 열이용이 20%, 합계 80%이다. 즉 하루 1만 톤의 선철을 생산하고 있는 경우 연간 60만 톤의 원료화 플라스틱을 사용할 수 있다.

### 2.2.3 코크스로 화학 원료화

사전처리 공정에서 먼저 수집된 폐플라스틱으로부터 선별에 의해 이물을 제거하고 분쇄한 다음 기계선별에 의해 이물과 염화비닐을 제거한 후 2차 분쇄하여 감용 장치에서 감용하여 입상물질로 만든다. 이것을 석탄의 일부대체물로서 코크스로에 장입하여 탄화실의 양측 연소실에서 열분해하여, 타르, 경유, 코크스로가스로 회수한다. 코크스로에 투입된 플라스틱은 40%가 탄화수소유, 20%가 코크스, 나머지 40%가 코크스로가스로서 유효하게 이용된다.

### 2.2.4 가스화

폐플라스틱을 가스화하여 화학제품의 출발원료인 수소와 일산화탄소를 주성분으로 하는 가스를 제조하여 암모니아 합성 등에 이용하는 것으로, 가압 2단가스화 프로세스라고 부르고 있다. 사용한 가전, 자동차부품에는 브롬계 난연제가 배합된 플라스틱이 사용되고 있으며, 이것을 가스화용으로 플랜트에서 다이옥신을 발생시키지 않고 회수

표 2-3 폐플라스틱의 화학적 리사이클 기술과 특징<sup>9</sup>

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

하여 전력에너지나 화학원료로서 리사이클하는 기술이다.

### 2.2.5 모노머화

모노머화는 폐플라스틱을 해중합에 의해 화학원료나 모노머로 되돌리고, 이것을 중합하여 다시 플라스틱을 제조하는 방법이다. 현재 모노머화의 대상이 되고 있는 재료로는 에스테르결합을 가진 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 등 폴리에스테르류, 아미드결합을 가진 나일론, 우레탄결합을 가진 폴리우레탄이나 에테르결합, 우레탄결합 등이 있다. 이들 재료의 해중합에는 물이나 알코올을 용매로 하는 가용매분해법이 사용된다.

사용한 폐플라스틱의 리사이클에 있어서 단일소재가 단일용도로 대량으로 사용되고 있는 것으로서는 PET병과 발포스티롤 등 PS수지를 들 수 있다. 회수된 PET병은 재료 리사이클을 중심으로 섬유제품, 식품이외의 용도로 병이나 포장용 슈트 등에 100% 재생품화되고 있다.

PET 스크랩 섬유를 대상으로 에틸렌글리콜분해/가메탄올분해법이 개발되어 PET 원료인 디메틸 테레프탈레이트를 회수하여 PET 섬유 원료로서 리사이클하고 있다. 또한 에틸렌글리콜에 의한 해중합법으로 PET수지 제조 모노머인 비스히드록시 에틸 테레프탈레이트를 얻고 이것으로부터 이물과 착색물을 제거하고, 정제 등에 의해 고순도화하여 용융중합, 고상중합을 거쳐 리사이클하고 있다.

PET의 가용매분해에는 반응에 사용하는 용매의 종류와 반응조건에 따라 몇 가지로 구별된다(표 2-4). PET의 가용매분해에서 상업규모로 실시된에는 몇 가지 있으나 대부분 알코올분해로서 메탄올이나 에틸렌글리콜을 용매로 사용하고 있으며, DMT법과 BHET법이 있다. DMT법은 회수한 PET 스크랩을 EG에 의해 BHET로 글리콜 분해하고 다시 메탄올 분해 하여 DMT를 얻는 방법이다. 글리콜 분해에서는 알칼리탄산염을 가하여 EG의 비점 이하에서 BHET를 생성시킨 다음 분리 회수한다. Crude BHET를 다시 메탄올로 분해하여 crude DMT를 생성시켜 결정화한 다음 정제, 증류하여 99.99%의 DMT를 얻는다. BHET법은 EG를 용매

로 하여 PET를 해중합하는 방법이다. 글리콜 분해에서는 BHET를 DMT 또는 TPA까지 분해하며, 재생된 BHET를 직접 용융중합과 고상중합에 의해 병용 수지를 제조하는 PET to PET를 특징으로 한다.

발포 스티롤은 크게 분류하면 비즈법 발포스티롤(EPS), 폴리스티렌 페이퍼(PSP), 압출 보드(XPS)의 3종류가 있다. EPS는 농수산용기나 기기의 완충포장제로 사용되며, PSP는 식품 트레이에 많이 사용되고, XPS는 단열건재로서 많이 사용되고 있다. EPS 및 PSP는 폐플라스틱 중에서 리사이클률이 매우 높으며, 재료 리사이클 및 열 리사이클을 합치면 85.5%가 리사이클되고 있다. 그러나 34.4%가 매립이나 단순소각으로 처리되고 있는 것도 사실이다. 발포 스티롤 재자원화 시스템은 감용화 용제를 사용하는 것으로 폐발포스티롤을 감용화(겔상 폴리스티렌)하는 방법이 일반적으로 알려져 있으며, 일정한 조건을 만족하면 특별한 기술이 필요 없다.

감용화 용제에 의해 감용화된 겔상 폴리스티렌 수지는 발포 스티롤의 체적을 1/20 - 1/100로 감용할 수 있고, 수송효율을 개선할 뿐만 아니라 플랜트 등에서 처리할 경우 여러 가지 장점이 있다. 예를 들면 연속적으로 가열처리(증류나 열분해)를 하는 경우 공기의 혼입을 막을 수 있기 때문에 수

표 2-4 PET 수지의 가용매분해법의 분류와 주요 생성물<sup>10)</sup>

| 분 류      | 용 매       | 주요생성물  |
|----------|-----------|--|
| 가수분해법    | 황산        | TPA, EG/H <sub>2</sub> O                                   |
|          | 질산        | TPA, 수산/H <sub>2</sub> O                                   |
|          | 가성소다 수용액  | TPA-Na, EG/H <sub>2</sub> O<br>TPA-Na, 수산/H <sub>2</sub> O |
|          | 초임계수      | TPA, EG, CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O                 |
| 가알코올분해법  | 메탄올       | DMT, EG  |
|          | EG        | BHET, EG   |
| 가아민분해법   | 아민<br>디아민 | TPA-아민, EG<br>TPA-디아민, EG                                  |
| 가암모니아분해법 | 암모니아수     | TPA-(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , EG                   |
| 가알칼리분해법  | 가성소다/EG   | TPA-Na <sub>2</sub> , EG                                   |

지 및 용제의 산화열화나 인화 등 위험을 방지할 수 있다.

회수한 폐발포스티롤을 증류 열분해하여 감용화한 짙은 폴리스티렌 수지를 주입한 다음 280℃로 가열하고, 동시에 리보일러 내에 용제를 넣고 열매체 보일러로 가열하여 증기를 발생시킨다. 발생한 증기를 280℃로 초가열하여 용제를 회수한다.

용제의 회수가 완료된 단계에서 연속적으로 폴리스티렌 수지를 열분해 유화한다. 먼저 리보일러의 용제를 발취하고, 스티렌유를 리보일러에 넣어 증기를 발생시킨다. 발생한 증기를 400℃ 이상으로 초가열하여 열분해하고, 스티렌 모노머와 올리고머의 혼합유로서 회수하여 열분해유화 작업을 종료한다. 열분해에 의해 잔사는 3% 전후 발생하며, 잔사는 저부로부터 제거한다.

회수된 용제는 감용화 용제로서 재사용하고, 열분해 유화유는 보일러의 연료나 발전기의 연료로서 사용할 수 있고, 정밀증류에 의해 스티렌 모노머를 증류 분리하여, 폴리스티렌의 원료와 FRP 수지의 용제로서 사용할 수 있다. 잔사는 석탄의 분탄 등 짐작체로서 두탄이나 연탄의 제조에 사용할 수 있다.

폐폴리스티렌 수지의 모노머 리사이클에 대해서도 촉매를 사용하지 않고, 온도, 압력을 최적화함으로써 고수율로 회수할 수 있는 기술도 개발되어 있다.

### 2.3 열 리사이클

열 리사이클은 일반폐기물과 함께 폐플라스틱을 직접 연소시켜 발생하는 열을 이용하는 기술로 직접 소각법과 폐플라스틱을 건조, 압축, 고화시켜 고체연료(RDF)를 제조하는 방법이 있다.

열 리사이클은 폐기물을 500-600℃에서 열분해 가스화하고, 미분해 탄소성분을 1,000-1,500℃에서 완전히 가스화하여 생성가스로서 일산화탄소와 수소를 효율적으로 회수하고, 이 가연성 가스를 사용하여 가스엔진, 가스터빈 등에 이용하는 방법이다.

열 리사이클에 의해 에너지를 회수하는 기술은 직접 연소법과 연료화 기술로 대별된다. 직접 연

소 기술이란 폐기물을 직접 태워서 그때 발생하는 열을 스팀 등의 열원으로서 공급하거나 열병합 발전소의 소각로와 같이 전기 에너지로 바꾸어 이용하는 기술이다. 연료화 기술이란 폐기물을 고형화하여 고체 연료로 이용하는 RDF나 기존의 석유, 석탄, 가스와 유사한 연료로 가공한 후 연소시켜 에너지를 회수하는 기술이다.

#### 2.3.1 직접 연소법

플라스틱 폐기물을 연소하여 에너지를 회수하는 방법은 도시 폐기물의 소각에 의한 에너지 회수와 동일하다. 문제는 플라스틱 폐기물을 소각시킬 때 예상되는 문제점들을 해결하여 플라스틱이 함유하고 있는 높은 에너지를 효과적으로 이용할 수 있는 방법을 찾는 것이 중요하다.

통상 폐플라스틱은 도시 폐기물과 혼합된 상태에서 연소시킨다. 이때 플라스틱의 함유량이 10% 이상이 되면 플라스틱 폐기물에 의해 문제가 발생하기 때문에 이에 대한 대책이 필요하다. 예를 들면 PVC를 연소시킬 때 부식 가스인 HCl이 발생되어 공기 예열기, 집진 장치, 블로워, 배수 처리 설비, 연도 등이 손상된다. 특히 염소를 함유하는 플라스틱은 유해 중금속이 첨가물로 함유된 경우가 많기 때문에 유해물질의 비산도 문제가 되며, 질소를 함유하는 플라스틱에서는 불완전 연소에 의하여 HCN이 발생하는 경우도 있다.

소각로부터 나오는 배기가스 중에는 다이옥신이나 유독 가스가 포함될 우려가 있으며, 이러한 유독 생성물을 발생하지 않는 조건하에서 연소시키는 것이 매우 중요하다. 대기 오염 방지법에서는 다이옥신 농도를 엄격하게 규정하고 있으므로 다이옥신을 제거하여 무해화하기 위해 백필터, 활성탄 흡착, 다이옥신 열분해 촉매에 관한 연구가 활발하다. 최근에 개발된 가스화 용융로는 다이옥신의 발생을 0.1 ng/m 이하까지 억제할 수 있으며, 동시에 소각재를 용융시켜 무해화할 수 있다. 가스화 용융로는 폐플라스틱을 400℃에서 가스화하고, 1,000℃ 이상의 고온에서 완전 연소시킴으로써 다이옥신의 발생을 억제할 수 있는 차세대형 쓰레기 소각 시설로서도 기대되고 있다.

### 2.3.2 연료화 기술

폐플라스틱은 발열량이 5,000-10,000 kcal/kg이므로 RDF(Refuse Derived Fuel)와 같은 고체 연료를 만들 수 있다. RPF를 만드는 방법은 다양하나 고지를 혼입하여 만드는 것이 일반적이다. 이 방법은 자석식 선별기를 이용하여 폐플라스틱이나 고지로부터 철제품을 우선 선별한 다음, PVC와 같은 염소 화합물이나 유리 섬유 등의 함유물을 제거하여야 한다. PVC 등은 통상 수작업으로 제거하지만 보조 선별기를 이용하면 효율적이다. PVC의 함유 허용치는 대개 0.2% 이하이다. 다음으로는 폐플라스틱과 고지를 일정하게 혼합하고 이룬전단기 등을 사용하여 길이 20-25 cm, 넓이 5 cm 정도로 1차 분쇄하고, 2차 분쇄에서 정량 공급에 지장이 없고 성형이 잘 되도록 가로, 세로 3 cm 이하로 잘게 분쇄한다. 이것을 사용할 보일러나 연소로의 특성에 맞는 크기로 성형하면 RPF가 되며, 보통 유동형 보일러로 증기나 전기를 생산하는데 이용된다.

열 리사이클은 간단한 재활용 방법으로 열을 회수한다는 이점은 있지만 값비싼 석유로부터 만들어진 플라스틱을 태워 버린다는 점과 유해 물질이 발생할 수 있다는 점에서 자원의 재활용과 환경적인 측면에서 바람직한 방법은 아니다. 따라서 단순히 열 리사이클뿐만 아니라 원료로 이용할 수 있는 시멘트의 원료 및 연료화 기술이 주목을 받고 있다. 시멘트 원료 및 연료화는 수소와 산소가 주성분이며 고칼로리의 폐플라스틱을 연료 보조제로서 사용함과 동시에 타고 남은 재를 시멘트 원료의 일부분으로 이용하는 기술이다.

## 3. 생분해성 플라스틱

생분해성 플라스틱은 대부분 가수분해를 받기 쉬운 에스테르 결합이나 아미드 결합으로 연결되어 있기 때문에 해중합이 용이하며, 모노머화 리사이클이 용이하다. 생분해성 플라스틱은 미생물 산생계, 천연물계 및 화학합성계를 불문하고 가능한 한 리사이클 이용이 요구된다. 이것은 일반적으로 생분해성 플라스틱이 폴리올레핀과 같은 석

유화학 유래의 플라스틱에 비하여 제조프로세스에서의 에너지 소비량이 크고, 라이프사이클 어세스먼트(LCA)로부터 보면 에너지 소비량 및 이산화탄소 발생량이 감소되기 때문이다.

폴리젯산 등 바이오매스 플라스틱에 있어서도 마찬가지로 제조의 경우 발효 프로세스나 생산물의 화학적 변환 프로세스 등에서 상응하는 에너지가 필요하기 때문에 순환형 리사이클이 요구된다. 생분해성 플라스틱에 적용되는 리사이클 프로세스에는 재사용, 재료 리사이클, 화학 리사이클, 열 리사이클 및 바이오 리사이클(생분해) 등이 있다. 앞으로 바이오매스 리파이너리의 진전에 따라서 현재의 석유계 생분해성 플라스틱의 대부분이 바이오베이스 생분해성 플라스틱으로 대체될 것으로 예상된다.

앞으로 바이오베이스 생분해성 플라스틱에 있어서도 제조 프로세스나 시스템, 라이프사이클의 간략화와, 이동하는 물질량의 삭감, 즉 재료의 초고성능화, 고기능화를 추구함과 동시에 리사이클 기술과 시스템의 개발이 요망된다. 생분해성 플라스틱에서도 생분해와 해중합의 기능은 기본적으로 공통이며, PLA나 폴리히드록시알카노에이트(PHA)를 비롯해 폴리카프로락톤(PCL), 폴리파라디옥사논, 지방족 폴리카보네이트나 폴리아미노산 등 많은 생분해성 플라스틱이 화학 리사이클 되고 있다. 생분해성 플라스틱은 목적으로 하는 물성을 얻기 위해 블렌딩이 행해지며, 이 경우 열분해보다도 해중합에 의한 분별적인 화학 리사이클이 효과적인 수단이 된다. 또한 초(아)임계 이산화탄소, 물이나 메탄올을 사용하는 새로운 기술도 개발되고 있다.

### 3.1 PLA의 화학 리사이클<sup>11,12,13</sup>

PLA는 경질계 생분해성 플라스틱으로서 또한

2) 바이오매스 리파이너리 : 유기성 자원인 바이오매스를 가치 있는 자원으로 변화, 정제하는 것을 말한다. 미생물, 효소를 이용하는 것으로부터 물리화학적 변환기술까지이다. 에탄올이나 메탄 등 에너지 자원의 생산, 플라스틱 원료로서의 젯산 또는 호박산이나 푸말산 등 유기물의 발효생산이 알려져 있다.



순환형 사회에 대응하는 바이오베이스 플라스틱으로서 현재 연구개발이 가장 활발하게 진행되고 있다. PLA는 재료 리사이클, 화학 리사이클, 열 리사이클 및 생분해에 의한 바이오 리사이클에 대응할 수 있는 바이오베이스 플라스틱이다. PLA는 가수분해성과 해중합성이 우수하며, 이 특성을 살린 화학 리사이클법으로서 열분해법, 화학적 가수분해법, 효소나 미생물을 사용하는 가수분해법 등이 검토되고 있다. PLA의 화학 리사이클에서 중요한 것은 가능한 한 이성화를 일으키지 않게 하는 것이다. PLA의 열분해에 의한 환상 락티드로의 변환이 PLA의 화학 리사이클법으로서 오래전부터 연구되고 있다. PLA의 열분해에서는 여러 가지 요인이 서로 영향을 미치고 있으며, 원인으로서 PLA의 열분해 메커니즘이 복잡하게 얽혀 있기 때문이다. 예를 들면 분자내, 분자간 에스테르교환반응, β탈리, 라디칼분해, 에스테르-헤미아세탈 호변이성에 의한 라세미화 등이 확인되고 있다.

또한 중합에 사용된 잔류 촉매금속에 의한 열분해반응에의 영향도 무시할 수 없다. PLA 중에는 일반적으로 중합에 사용된 금속촉매가 제거되지 않고 그대로 잔류하고 있으며, 고온에서 열분해를 할 경우 분해반응에 현저한 영향이 나타난다.

젖산의 중합에 사용되는 대표적 촉매인 주석계 촉매가 폴리머 중에 잔존하여 분해온도의 저하와 L,L-락티드의 선택적 생성이 촉진된다. 그러므로 금속을 함유하지 않는 정제된 PLA의 열분해온도는 미정제 PLA에 비하여 높고, 그 때문에 고온조건에서는 에스테르 교환반응이나 이성화반응을 일으키기 쉽다.

칼슘이나 마그네슘 등 알칼리토류금속을 첨가함으로써 PLA의 분해반응을 제어할 수가 있으며, 특정 온도에서 L,L-락티드가 선택적으로 생성된다. 또한 적당한 촉매를 사용함으로써 순수한 PLA보다 분해온도를 100℃ 이상 낮출 수 있고, 열분해온도가 350℃를 넘는 폴리에틸렌이나 폴리스티렌과 같은 범용 플라스틱의 블렌드에서도 PLA만을 선택적으로 락티드로서 회수할 수 있다.

액체와 기체의 성질을 동시에 가진 초임계상태

의 이산화탄소를 이용하여 PLA를 락티드로 되돌리는 화학 리사이클법도 연구되고 있다. 여기에는 100℃, 100-200기압 등의 고온 고압과 유기용매나 촉매가 사용되고 있다.

PLA는 염기에 의해 용이하게 가수분해된다. 예를 들면 PLA 펠릿을 10% 암모니아수와 80℃에서 2시간 교반하면 완전히 젖산 모노머로 분해된다. 또한 PLA-에틸렌 폴리머 블렌드로부터 PLA만이 선택적으로 젖산 모노머로 분해된다.<sup>15</sup>

수용성 산 염기 촉매를 사용하지 않는 화학 리사이클법으로서 고체산을 사용하는 분해법이 있다. 여과에 의해 반응액으로부터 고체산만을 분리할 수 있고, 재이용이 가능한 점 등 장점이 있다. 고체산 촉매를 사용하는 PLA의 올리고머 모노머화 분해에 의한 화학 리사이클법은 종래의 열분해나 산, 염기를 사용하는 방법에 비해 보다 환경저부하형 화학 리사이클법이라 할 수 있다. 고체산으로서는 점도광물의 일종이며, 환경저부하형으로 저렴하고 대량입수가 가능한 몬모릴로나이트가 PLA의 분해에 효과적이다. 이것은 몬모릴로나이트가 층 구조로 되어있어 PLA의 카르보닐기 부분이 몬모릴로나이트의 층간 부분에 흡착되어, 여기에서 상호작용에 의해 카르보닐이 활성화되어, 층간에 존재하는 물에 의한 구핵공격을 받기 쉽기 때문이라고 생각된다.

평균분자량 120,000의 PLA를 100℃에서 톨루엔에 용해하고, 몬모릴로나이트를 첨가, 1시간 교반반응시키면 PLA가 신속하게 가수분해되어, 평균분자량 250의 젖산 및 젖산 올리고머로 변환된다. 얻어진 모노머, 올리고머 혼합물은 화학촉매에 의해 다시 중합하여 PLA가 재생된다. 평균분자량 250의 올리고머를 SnCl<sub>2</sub>/p-TSA 촉매를 사용하여 고상중합 함으로써 평균분자량 170,000의 PLA가 얻어진다. 얻어진 PLA의 유리전이온도, 결정화온도, 용점은 리사이클 전후에서 변하지 않는다. 여기에서 몬모릴로나이트 촉매는 간단한 재생조작으로 반복하여 이용이 가능하다.<sup>16,17</sup>

### 3.2 폴리히드록시알카노에이트(PHA)의 화학 리사이클

대표적 그린 플라스틱의 하나인 PHA는 PLA와 함께 차세대 바이오베이스 폴리머로서 기대되고 있으며, 폴리히드록시부틸레이트(P(3HB))는 미생물이 분비하는 데폴리머라제(P(3HB)DP)에 의해 3-히드록시부탄산(3HB) 또는 그의 올리고머로 분해된다.

그러나 PHA는 분자구조 때문에 종래의 열이나 산, 염기촉매에 의한 화학적 분해방법에서는 폴리머 체인 말단의 수산기의 탈리에 의해 크로토네이트 말단이 생성되고, 최종적으로 엑소형 해중합에 의해 크로톤산이 유리되어 상당하는 히드록시산형 모노머를 선택적으로 얻기가 곤란하므로 열분해에 의해 P(3HB)를 크로톤산으로 변환하는 화학 리사이클법도 시도되고 있다. P(3HB)의 순환형 화학 리사이클로서는 주석계 촉매를 사용한 열분해 반응에 의한 환상 올리고머화가 제안되어 있다.<sup>18</sup> 얻어진 3량체를 주성분으로 하는 환상 올리고머의 개환중합에 의해 P(3HB)가 얻어져 순환형 화학 리사이클법으로서 기대된다. β탈리를 방지하는 방법으로서 환상 올리고머로의 변환이 효과적이다.

바이오폴리에스테르를 재중합성 원료로 화학 리사이클할 경우 효소촉매가 효과적이다. PHA는 고체상태에서는 생분해의 제1단계로서 P(3HB)DP에 의해 가수분해를 받아 올리고머로부터 모노머로 분해된다. 한편 유기용매 중에서는 PHA는 리파제에 의해 정량적으로 개환중합이 가능한 환상 올리고머로 변환된다. 예를 들면 PHA의 톨루엔용액에 고정화 리파제B를 작용시킴으로써 거의 정량적으로 상당하는 환상 올리고머로 변환된다. 얻어진 환상 올리고머는 자체적으로 개환중합하여 PHA가 재생된다. 또한 이 환상 올리고머는 여러 가지 락톤류와 공중합시킬 수 있으므로 원래의 미생물 유래의 바이오폴리에스테르에서는 얻을 수 없는 물성을 가진 것을 분자설계할 수 있으며, 업그레이드 리사이클로서 기대된다.

### 3.3 PCL의 화학 리사이클

PCL의 화학 리사이클에 대해서는 해중합성이 우수한 환상 올리고머화가 알려져 있다. PCL의 열분해반응은 공존 금속종이나 분해온도에 의존하고 있으며, 특히 에스테르 교환반응에 대하여 촉매기능을 가진 잔존 금속촉매는 리사이클 프로세스에 큰 영향을 준다. 분해 프로세스는 제1단계(317℃)가 β탈리반응이며, 제2단계(338℃)에서는 환상체가 생성된다.<sup>19</sup> 아연촉매에서 300℃ 이상에서는 β탈리와 분자내 에스테르교환반응이 일어나며, 기타 PCL의 열분해는 언지핑 해중합 메커니즘<sup>3)</sup> 만으로 진행되지만 용액중에서는 랜덤분해로 진행한다. 한편 PCL은 유기용매 중에서는 리파제에 의해 신속하게 환상 올리고머로 변환된다. 환상 올리고머는 농후용액 또는 벌크조건에서 리파제에 의해 용이하게 개환중합하여 고분자량의 PCL이 재생된다. 희박조건하에서 PCL은 리파제에 의해 환상 다이머인 디카프로락톤(DCL)으로 선택적으로 변환된다. 예를 들면 분자량 11만의 PCL은 리파제에 의해 해중합하여 분자량 수백의 환상구조로 된 올리고머로 변환된다. 분해반응과 중합반응은 유기용매 대신에 환경용매인 초임계 이산화탄소(scCO<sub>2</sub>)를 사용해도 신속하게 진행된다.

고정화효소 충전 컬럼에 지방족 폴리에스테르 용액을 연속적으로 통과시키면 상당하는 환상 올리고머로 정량적으로 변환된다. 환경용매인 scCO<sub>2</sub>를 사용해도 환상 올리고머화가 진행된다. 예를 들면 PCL의 톨루엔용액을 함유하는 scCO<sub>2</sub>를 연속적으로 고정화효소 컬럼에 통과시키면 상당하는 환상 올리고머로 변환된다. 톨루엔 등 소수성 유기용매를 단독으로 사용한 분해에 비하여 scCO<sub>2</sub>를 사용함으로써 폴리머의 분해성이 향상되고 40℃에서 충분한 분해활성이 얻어지고 있다.

3) 언지핑 해중합 메커니즘 : 언지핑이란 폴리머 분해의 하나의 형식이다. 언지핑 해중합 메커니즘이란 중합과 반대로 폴리머 체인 말단으로부터 모노머 단위로 연속적으로 분해(해중합)하는 메커니즘을 의미한다. 폴리머의 해중합이 지퍼를 여는 것으로 생각하여 이름이 붙여진 것이다.

### 3.4 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS)의 화학 리사이클

PBS는 화석자원 유래의 생분해성 플라스틱이지만 한편으로 호박산이 발효법에 의해 얻어지며, 그 환원체인 1,4-부탄디올과 중축합이 가능하여 잠재적 바이오매스 플라스틱이다. PBS는 이미 여러 가지 분야에서 실용화되고 있으며, 가수분해에 의해 디카르복시산과 디올로 원료화된다.

효소법에 의한 PBS의 화학 리사이클에서는 폴리머를 적당한 유기용매에 용해하고, 리파제를 첨가, 70°C 정도에서 교반함으로써 재중합 가능한 환상 올리고머로 변환된다. 이 환상 올리고머는 리파제에 의해 용이하게 개환중합하여, 고분자량 폴리머가 재생된다. 분해시 톨루엔 용액의 폴리머 농도를 낮게 하면 환상 2량체를 주성분으로 하는 환상 올리고머로 변환된다. 리파제를 사용하는 환상 2량체의 개환중합에 의해 분자량 130,000의 PBS가 재생된다. 환상 올리고머의 중합도에 따라 중합성에 차이가 나타나며, 환상 2량체는 수분 이내에 고분자량 PBS로 변환된다.

또한 국균에 의한 PBS의 1,4-부탄디올과 호박산으로의 모노머화 리사이클이 검토되고 있다. 국균은 종래 쌀이나 대두 등 고형물을 기질로 하여 배양되고 있으며, 그것으로부터 PBS 등 고형 플라스틱의 직접적 분해에도 응용할 수 있을 것으로 보고 있다.

### 3.5 폴리머 블렌드의 분별적 화학 리사이클

생분해성 플라스틱 제품은 대부분 필요한 물성을 얻기 위해 복수의 다른 플라스틱과 블렌드하거나 열로이화 하고 있다.<sup>20</sup> 그러므로 모든 플라스틱 폐기물을 종류별로 분별하는 것은 불가능에 가깝다. 폴리에스테르계 생분해성 플라스틱으로 된 폴리머 블렌드의 화학 리사이클에서는 산이나 알칼리에 의해 폴리머 중의 에스테르 결합이 가수분해되어 모노머 혼합물로 된다. 이것을 각 성분으로 분리, 정제하는 것은 에너지 및 비용 면에서 매우 불리하다.

한편 생분해성 플라스틱은 환경미생물에 의해 분해되어 모노머화 되므로, 효소나 미생물을 촉매

로 사용하여 해중합을 하면 바이오케미칼 리사이클이 가능해진다. 특정 플라스틱에만 반응성(특이성)을 나타내는 효소를 폴리머 블렌드의 분해에 적용함으로써 혼합물인 플라스틱 폐기물로부터 분별조작을 하지 않고 특정 모노머를 효율적으로 얻을 수 있다.<sup>21</sup>

또한 효소와 화학촉매를 조합함으로써 폴리머 블렌드의 분별과 화학 리사이클이 가능해진다. 예를 들면 PLA는 용점이 약 170°C, 유리전이온도가 약 60°C이며, 투명성과 강도가 우수한 경질계 플라스틱이다. 그러나 내충격성이 부족하여 여러 가지 첨가제나 폴리머와 블렌드하여 성형되는 경우가 많다.

한편 PBS 등 PLA 이외의 지방족 폴리에스테르는 유연성과 내충격성이 우수한 경질계 플라스틱이다. 일반적으로 용점이 60-110°C, 유리전이온도가 실온 이하이며, 결정성이 높기 때문에 불투명하며 강도도 낮다. 그러므로 양자의 블렌딩에 의한 개질이 종종 행해지고 있다. 폴리머블렌드 용액에 리파제를 작용시켜 PBS만을 환상 올리고머로 분해하고, 이어서 재침전 조작에 의해 미반응 PLA를 침전, 분리한 후 PLA를 고체산에 의해 올리고머로 분해시킨다.

### 3.6 지방족 폴리카보네이트

지방족 폴리카보네이트는 폴리에스테르보다 내 가수분해성이 우수한 생분해성 폴리머로서 여러 가지 용도가 개발되고 있다. 그 중에서도 폴리(트리메틸렌카보네이트)(P(TMC))는 비경질의 부드러운 터프한 필름이 얻어지므로 생체적용재료 분야에서 이용이 검토되고 있다.

P(TMC)는 환상 카보네이트 모노머(TMC)의 개환중합에 의해 얻어진다. 루이스산을 사용하면 개환중합에서 탈탄산을 동반하여 에테르결합이 부생한다. 한편 음이온 개환중합에서는 탈탄산은 일어나지 않고, 평형중합거동을 나타낸다.<sup>22</sup> 또한 환상 카보네이트는 리파제를 사용하면 탈탄산반응을 일으키지 않고 용이하게 개환중합하여 폴리카보네이트가 얻어진다. 또한 P(TMC)는 개환중합법 외에 디메틸카보네이트나 디에틸카보네이트와

1,3-프로판디올과의 효소축매중합에 의해서도 얻어진다.

### 3.7 화학 리사이클을 가능케 하는 생분해성 플라스틱의 분자설계

차세대 생분해성 플라스틱은 재생가능 원료를 사용함으로써 화학 리사이클을 용이하게 하는 기술이 요망된다. 실용화에는 이르지 못하고 있지만 지금까지 화학 리사이클에 적합한 새로운 고분자 재료 창제를 위한 연구가 여러 가지 행해지고 있다.

화학 리사이클이 가능한 폴리머의 분자설계로서 평형중합을 이용하는 방법이 비교적 많이 보고되어 있다. 일례로서 스피로오르토에스테르(SOE)는 0℃에서는 에테르 고리만이 개환중합하여 폴리머를 생성한다. 이 폴리머는 실온, 용액 중에서 산 촉매에 의해 해중합되고, 정량적으로 모노머로 재생된다.

기타 리사이클 기능을 부여하기 위해 분자설계된 것으로서 다작용  $\alpha$ -에스테르류의 온도나 용매 조건에 의한 중합-해중합, 아세탈결합을 도입한 폴리우레탄의 산촉매에 의한 리사이클 등 여러 가지가 시도가 되고 있다. 생분해성을 가진 적당한 블록 또는 올리고머를 가수분해성 작용기로 연결함으로써 자연계에 보편적으로 존재하는 가수분해 효소에 의해 올리고머나 생분해성 블록으로 되돌릴 수 있는 폴리머가 얻어진다. 가수분해성 결합으로서 에스테르나 카보네이트가 효과적이다. 실험실 수준에서 검토된 구체예로서 화학 리사이클이 가능한 생분해성 폴리우레탄이 있다.

생분해성 디우레탄디올(DUD) 부분을 에스테르 결합이나 카보네이트 결합으로 연결시키는 것으로 각각 지방족 폴리에스테르-우레탄(PEU) 및 폴리카보네이트-우레탄(PCU)이 얻어진다.<sup>23</sup> 얻어진 PEU 또는 PCU를 용매에 용해하고 리파제를 작용시키면 1-2량체를 주성분으로 하는 환상 올리고머로 변환되며, 이 환상 올리고머는 농후용액 또는 벌크조건에서 리파제에 의해 신속하게 재결합하여 고분자량의 PEU 또는 PCU가 재생된다.

## 4. 국내·외 기술동향

### 4.1 국내 기술동향

국내의 열분해 기술 개발은 90년대 초 자동차용 폐윤활유와 폐타이어를 대상으로 시작되었고, 폐플라스틱에 대해서는 기초 연구가 실시된 정도였으며, 90년대 후반에 들어 폐플라스틱의 환경 문제 및 재자원화의 필요성이 인식되면서 폐플라스틱의 열분해 유회를 위한 기술이 개발되기 시작하였다.

폐플라스틱의 유회에 대한 기술 개발은 LG화학(주)의 유동층 열분해 반응공정 개발, KIER의 폐유-폐플라스틱 복합 열분해 공정 개발 및 촉매를 사용하는 열분해 공정 개발 등이 있으며, 2000년부터 한국에너지기술연구원에서 과학기술부의 20C프론티어 연구개발사업으로 상용 플랜트 개발이 착수되었다.

LG화학(주)은 독일의 Hamburg 대학에서 개발한 유동층 열분해 기술을 도입하여 플랜트 개발을 시도하였으나 오일 수율이 낮고, 운전이 어려우며, 경제성이 좋지 않아 사업화를 중단하였다.

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

국내에는 1,000-6,000톤/년 규모의 플랜트들이 약 10기가 건설된 바 있으나 대부분 상업적 가동을 목적으로 하지 않고 단지 시범적으로 운영하는 것을 목적으로 한 것들이어서 아직 폐플라스틱 유회 기술이 정착되지 못했다고 볼 수 있다.

충청화학에너지(주)가 폐플라스틱, 폐합성고무, 폐유, 폐유기용제 등의 혼합물질을 유회시키는 방법을 개발하였다.<sup>24</sup> 이 기술은 폐플라스틱, 폐합성고무, 폐유류, 폐유기용제의 혼합물질을 유기용제로 용해시키고, 용해물을 노즐을 이용하여 가열된

교반판에 접촉시켜 가스상태로 기화시키고, 가스상태의 기화물에 포함된 분진을 제거한 상태에서 중화촉매와 크래킹촉매와 반응시킨다. 또한 유기용제를 재생시켜 폐기물을 용해시키는데 재사용하고 있다.

한국에너지기술연구원에서는 폐플라스틱 열분해 재생연료유의 연료품질 향상 방법 및 장치를 이용하여 재생연료유를 제조하는 기술을 개발하였다.<sup>25</sup> 이 기술의 목적은 1차적으로 폐플라스틱 재생연료유를 상온에서 원심분리하여 물리적으로 고형분을 제거한 다음 2차적으로 촉매가 충전된 반응기에서 연속 수증열분해를 수행하여 고분자를 열분해하고 반응성이 높은 올레핀은 수소와 화학적으로 결합시켜 안정된 분자구조의 파라핀으로 전환함과 동시에 휘발성이 높은 물질은 가스화하여 상온에서 고형분 함량이 적고 안정된 상태의 재생연료유를 생산하는 방법이다.

재생 연료유를 상온에서 원심분리하여 고형물질을 1차적으로 제거하고 상등액을 250℃ 이상의 온도로 가열하여 가스상으로 기화시킨 다음 수소가스와 혼합하여 300-500℃의 촉매가 충전된 반응기에 투입하여 수증열분해 반응을 진행하여 재생연료유에 존재하는 타르와 같은 고형분 함량을 획기적으로 줄이고 인화점, 동점도 등 주요 연료품질 조건을 개선하는 방법과 장치를 이용하여 재생연료유를 제조할 수 있다.

(주)21세기에너지는 폐플라스틱을 이용한 재생유 가공시스템으로서 가열 중에도 폐플라스틱을 추가적으로 주입할 수 있는 재생유 가공시스템을 개발하였다.<sup>26</sup>

한국환경자원공사는 적절하게 처리된 농업용 폐비닐과 폐플라스틱 포장재에서 얻어진 각종 플라스틱과, 유리섬유 직조회사들로부터 발생하는 변사로 폐기되는 폐유리섬유를 이용하여 건축용 유리폼 패널 및 건축 외장 문양거푸집의 원료 등 재료로 사용될 수 있는 폐유리섬유를 보강한 복합플라스틱 재생재료를 제조하였다.<sup>27</sup>

한국과학기술연구원은 폐고밀도 폴리에틸렌을 고밀도 폴리에틸렌과 용융 혼합하고, 용융 혼합시

과산화물 가교제를 넣어 반응압출시켜 폐고밀도 폴리에틸렌으로부터 기계적 특성이 우수한 재생고밀도 폴리에틸렌을 제조하였다.<sup>28</sup>

한국에너지기술연구원은 고상인 혼성 폐플라스틱에 액상인 폐유를 혼합시켜 열분해하여 연속적으로 재생 연료유를 생산하는 혼성 폐플라스틱 및 폐유를 이용한 재생 연료유 자동화 생산 설비를 개발하였다.<sup>29</sup>

(주)효성은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 제품을 에틸렌 글라이콜로 해중합하고 방향족 디에시드 혹은 에스테르 형성 유도체를 첨가하여 코폴리에스테르 수지를 재생하였다.<sup>30</sup>

한국화학연구원은 페스티로폼을 용매를 이용하여 용해시켜 감용한 다음, 감용된 페스티로폼(폴리스티렌)을 재생수지, 사진액자틀, 욕실발판, 건축용 합성목재 등의 원료로 사용할 수 있는 펠릿으로 제조하는 페스티로폼 재생 시스템을 개발하였다.<sup>31</sup>

## 4.2 해외 기술동향

폐플라스틱의 유화 기술은 독일의 BASF 공정과 일본의 Fuji Recycle 공정이 유화 기술에 있어서 가장 앞서 있다. 중국은 정보 체계의 미비로 인해 정확히 파악된 바는 없으나 국내 기술의 몇몇이 중국 기술에 근거를 두고 있는 것으로 보아 중국에서도 기술 개발과 보급이 활발히 이루어지고 있는 것으로 추정된다. 독일의 경우는 폐기물 관리법(Waste management Act. 1986), 포장법령(Package Ordinance. 1991), 생산물 재활용 및 폐기물 관리법(Product Recycling & Waste Management Act. 1994) 등의 제정, DSD (Dual Systems Deutschland)의 설립을 통해 폐플라스틱의 분리수거 체계의 확립과 물질 재활용 기술에 역점을 두고 있다.

일본의 경우 약 20여개 기업들이 폐플라스틱 유화 플랜트를 개발하였고 최근까지도 새로운 기술들이 계속 개발되어 상용 단계의 플랜트들이 건설되고 있다. 즉, 기술 개발 투자, 기술 수준, 상용화 정도 등 여러 측면에서 선도적인 역할을 하고 있다. 제도적인 면에서도 포장 및 용기류의 분리 수

집 및 재활용 촉진법을 제정하고 플라스틱 포장 및 용기에 대해 2000년 4월부터 동 법을 시행하고 있다.

일본의 유화 기술의 특징을 살펴보면 우리나라와는 달리 중소기업뿐만 아니라 대기업들이 기술 개발과 상용화를 주도하고 있다. 또한 전처리 공정에 크게 비중을 두고 있으며, 전처리된 원료를 펠릿으로 제조하여 유화 공정에 투입하는 경우도 있다. 대부분의 유화 공정이 용융조와 열분해조의 조합으로 구성되며, fired heater에 의한 가열 방식을 채택하고 있고 제올라이트 계통의 촉매를 사용하고 있다.

가장 먼저 건설된 상용 플랜트는 후지 리사이클 공정이다. 핵심 공정은 열 및 촉매 반응탑의 2단 반응 공정이며, 이때 사용되는 촉매는 Mobil에서 공급하는 ZSM-5를 사용하고 있다. 공정은 분쇄된 폐플라스틱을 압출기를 통하여 용융조(300℃)로 투입하여 녹인다. 용융된 플라스틱은 관형 가열로와 기-액 분리조로 구성된 반응기 시스템에서 일차 분해시킨 후 촉매 반응탑을 거쳐서 이차 분해 및 개질된다. 수율은 액상 오일 65%, 기체상 탄화수소 15% 그리고 나머지는 잔사로 배출되며 오일은 가솔린 50%, 등유 25% 및 경유 25%의 구성 비율을 갖는다.

도요유화 센터에 세워진 플랜트는 (주)구보타에서 개발한 공정으로서 1999년 말에 건설이 완료되었다. 본 센터는 생활계 폐플라스틱을 유화시키는 공정으로서 처리 용량은 6,000톤/년 규모이며, PET를 제외한 혼합 폐플라스틱을 처리할 수 있도록 설계되어 있다. 공정은 크게 전처리 공정과 분해반응 공정으로 구성되며, 전처리 공정에서는 원료를 2차례 분쇄(1차 : 150 mm, 2차 : 25 mm)하여 금속, 돌, 모래, 알루미늄 등과 같은 불순물을 분리하여 펠릿(3.0x8.0 mm) 형태로 가공한다. 가공된 펠릿은 용융조(300℃)에서 용융시킨 후 열 분해 및 촉매 분해 (ZSM-5)의 2단 공정에 의하여 연료가 생산된다. 열 분해조는 혼합 반응기와 가열로로 구성되어 있으며, 혼합 반응기 하부로 잔사를 배출시킬 수 있도록 되어 있다. 그러나 실제 운

전시 열분해 반응기 시스템의 각 파이프라인에서 코크스 누적에 따른 가동 중단 문제가 야기되고 있는 것으로 알려지고 있다.

일본 이화학연구소에서 개발된 구라타 공정은 2단 열분해 반응기를 채택하였으며, 대상 폐기물은 PE, PP, PS, FRP, PET, ABS, 나일론, 합성 고무 등 거의 제한을 두지 않고 있다. 구라타 공정은 100 l 용량의 2조의 회분식 탱크 반응기, 제1 반응조의 용해조, 및 제2 반응조의 금속 촉매 반응조로 구성되어 있다. 플라스틱은 150-160℃에서 용해되며 용해된 플라스틱과 반응촉진제 및 희석제인 재생유는 250-270℃의 제2 반응조에서 반응이 완결되고 응축기를 거쳐 회수된다.

USS는 구라타 공정을 상용화, 시판하고 있는 회사로서 대상 폐기물은 구라타 공정과 같으며 금속 촉매는 Al, Ni, Cu로 구성된 다공판으로 알려져 있다. USS 공정은 후지 리사이클(주) 공정에 비해 설비의 제조 원가가 저렴하고 정비와 유지가 보다 용이하다고 알려져 있으나 현재까지 플랜트 보급은 알려진 바가 없다.

독일에서의 폐플라스틱의 열분해 공정은 표 4-1에 정리한 바와 같이 BASF 공정을 비롯하여 10여건에 이르는 것으로 알려져 있다. 독일의 경우는 일본과는 달리 몇 가지 점에서 차이를 볼 수 있다. 열분해 반응기에 쓰인 방식들이 Rotary Kiln, Fluidized Bed, Stirred Tank Reactor, Tubular Reactor 등으로 다양하고, 원료도 폐플라스틱, 페타이어 등을 대상으로 하고 있다. 생산제품은 오일, 가스, 석유 화학 원료 등 다양한 제품을 목적으로 하고 있다.

현재는 열분해 공정에 대한 기술 개발이나 상업화가 더 이상 추진되지 않고 있는데, 그 원인은 2005년도까지 매립 처리가 가능하고 상당 부분의 폐플라스틱이 물질 재활용으로 쓰이므로 대량의 원료 확보가 어렵기 때문이다. 또한 많은 공정들이 경제성이 부족한 것도 큰 원인의 하나로 알려져 있다.

독일의 BASF사에서 개발한 열분해 기술은 다단 용융조(300-350℃)와 관형 반응기(400-450℃)

표 4-1 독일의 열분해 공정 사례<sup>32</sup>

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

로 구성된 공정으로서 촉매를 사용하지 않는 것을 특징으로 한다. 또한 열분해 오일을 증류하여 나프타, α-올레핀, 방향족 화합물 등의 석유화학 원료를 생산하는데 목적을 두고 개발되었다. 독일 Ludwigschafen에 건설되었던 플랜트는 최대 18,000톤/년 규모로서 장기간의 가동을 실시하여 상업적으로 기술의 신뢰성 및 안전성이 입증되었다. 이 플랜트에 사용된 원료는 포장 폐기물의 폐플라스틱을 수집, 가공하여 공급하는 DSD로부터 펠릿화된 원료를 공급받고 있으며, 1994년 봄부터 1996년 가을(30개월)까지 DSD에서 공급한 혼합 폐플라스틱을 대상으로 15,000톤/년 규모로 성공적으로 가동하였다. 그 후 경제성을 감안한 최소 규모인 150,000톤/년 상용 플랜트를 건설할 계획이었으나 DSD로부터 원료를 공급받는 것이 불가능하여 본 사업을 중단한 것으로 알려지고 있다.

최근 벨기에의 Solvay사가 염화비닐을 함유하는 폐기물을 대상으로 염화비닐만을 분리 회수함과 동시에 가스제, 첨가제 등을 조정하여, 신제품과 같은 염화비닐 콤파운드를 얻는 새로운 재료리사이클을 개발하였다.<sup>33</sup> Vinyloop라고 하는 이 방법은 특수한 유기용제를 사용하여 온도 100-140℃에서 10-15분간 폐기물 중의 염화비닐만을 용해하여 다른 소재와 분리하여 재생하는 기술이며, 또한 형상에서도 처리가능, 다른 소재와 협력으로 접착되어 분리할 수 없었던 복합제품, 구체적으로는 벽지, 상재, 새시, 전선, 염화비닐이 코팅된 종이, 섬유제품 등 리사이클에 유효하다. Solvay사는 2002년 2월부터 이탈리아 페라라시의 공장에서

처리량 1만톤의 설비를 가동하고 있다.

도장, 증착, 코팅, 스퍼터링 등 표면가공에 의한 기능막을 가진 플라스틱 제품의 재료 리사이클에 있어서 필수조건인 기능막의 박리기술에 대한 신기술이 개발되었다. 이 기술은 미쯔비시 엔지니어링플라스틱(주)과 파낙공업(주)의 공동개발로 기계적으로 5-10 mm로 분쇄된 것을 화학약품 수용액에 의한 기능막과 기재 계면의 선택적 팽윤 및 처리장치에 의한 기계적 전단에 의해 막의 박리, 분리가 가능한 것으로, CD, DVD 등 광학디스크, 하드코트된 고속도로 차음판이나 자동차, 전기 전자기기의 도장부품의 리사이클에 적용할 수 있다.

독일의 Adamec Recycling사는 폐전자제품을 위한 새로운 형태의 재활용 공정을 개발하고 이를 통해 폐전자제품에서 회수되고 재활용되었던 재생 플라스틱의 양을 향상시킬 계획이다. Adamec사에서 개발되는 재활용공정은 멀티센서 분류기능을 갖춘 새로운 건식 전처리기술로서 이를 통해 재생 물질들은 지금까지보다 현저하게 높은 순도와 비율로 회수될 수 있다. 또한 할로겐성분의 난연제를 함유한 플라스틱이 처음으로 식별되고 분류될 수 있게 되었으며, 무해한 플라스틱은 제한 없이 재활용될 수 있게 되었다. 이번 새로운 재활용 공정을 통해 새로 생산되어야 하는 플라스틱의 양도 줄일 수 있다.

뉴질랜드 우쉬랜드 대학의 합성재료 연구센터에서 두 가지의 저렴한 폐플라스틱을 이용해 새로운 신형 플라스틱 개발에 성공했다. 폐기된 폴리에틸렌 우유병과 PET 콜라병을 합성하여 새로운

합성수지를 만들어냈다. 실험 결과에 따르면 신형 플라스틱 수지의 성능은, 원료로 사용된 두 가지 수지에 비해 양호하였으며, 그 어떤 다른 수지보다 높은 강도를 나타냈다. 또한 산소 가스의 차단성이 2-3 정도 높게 나타나 식품포장으로 매우 적합한 포장 재료로 보인다. 본 연구센터는 합성수지에 적당한 첨가물을 배합시키면 전자파의 차폐성이 뛰어나 향후 이상적인 전자제품용 포장재로 활용이 가능할 것으로 보고 있다. 현재 연구센터에서 이미 생산 기기의 제작이 완성되었으며, 1일 생산량이 몇 백 미터에 이른다고 보도했다. 신형 수지의 주요 성능은 두 가지 원재료의 용융점이 약 40℃ 정도 차이가 있어 두 가지 재료가 같이 용화될 때 비교적 높은 용융점의 PET가 나노급 직경의 섬유 형태로 변화되어 신형 재료 속에 균일하게 분포되기 때문에 강도 및 경도가 높아진다.

일본의 마쓰시타전기공업은 지금까지 리사이클이 어려웠던 FRP를 아임계수로 분해하고 재생하는 과정에서 일부를 신기능성 고분자인 스티렌푸말레이트 공중합체로 리사이클하는 기초기술을 세계 처음으로 개발하는데 성공했다. 스티렌푸말레이트 공중합체는 FRP용 수지원료인 스티렌이나 유기산 등의 시판가격의 약 5-10배 정도의 높은 가치가 있다. 이번에 개발된 리사이클 기술은 투입된 원재료의 가치보다 더 높은 가치를 가지는 새로운 재료를 생성해 낸다는 데 커다란 의의가 있다.

마쓰시타전기공업은 향후 이러한 리사이클 프로세스의 개선을 통해 저비용화 등 실용화를 위한 연구를 지속하여 2007년에는 1회당 400 kg의 처리능력을 가지는 아임계수분해 파일럿 플랜트를 완성시키고, 2012년경에는 FRP 육질 유닛의 제조공정의 재료를 연간 200톤 규모로 리사이클 하는 것을 목표로 하고 있다.

일본 중성대학(崇城大學)의 연구그룹은 가정용 전자레인지의 마이크로파를 이용하여 페트병을 고속 및 높은 효율의 원료로 다시 분해하는 방법을 개발했다. 페트병을 원료로 다시 리사이클하는 비율은 아직 낮으며 향후 실용화 연구를 할 예정이다. 동 대학 공학부의 이케나가 조교수 등은 페

트병을 작은 크기로 자른 파편 1그램을 수산화나트륨과 에틸렌글리콜 용액에 넣어 가정용 전자레인지로 가열하였는데, 1분 30초 지난 후 원료인 에틸렌글리콜과 테레프탈산으로 완전 분해되었다. 페트병에 대한 기존의 대표적인 분해방법에서는 300℃ 이상의 고온, 고압 상태의 물이 사용되지만, 이에 비해 이번에 개발된 방법으로는 시간이 10분의 1, 비용이 4분의 1로 줄어든다. 마이크로파는 물 분자를 크게 동요시키며, 이와 같은 메커니즘이 합성수지를 분해하는 것으로 여겨진다.

미국 GE사 플라스틱 부문은 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지 (Valox) 및 PBT/PC 얼로이(Xenoy)의 새로운 시리즈로서 페PET병을 원료의 85%를 사용한 자동차용 엔지니어링 플라스틱 Valox iQ와 Xenoy iQ를 발매하고 있다. 석유를 원료로 하는 기존 제품이나, 옥수수 등을 원료로 하는 바이오 플라스틱보다 제조 공정에서의 이산화탄소의 배출량이나 에너지 소비량이 적은 것이 특징이다.

새로운 PBT는 페PET 수지를 그대로 리사이클하는 것이 아니라, 분쇄한 다음 중간재로 되돌리고, 이 중간재로부터 다시 제조하는 것이 특징이다. 단순한 리사이클의 경우에는 특성의 열화가 문제가 되지만, 이번에 개발된 새로운 엔지니어링 플라스틱은 페PET를 중간재로 되돌린 후 다시 PBT를 제조하기 때문에 석유로 제조한 PBT와 비교해 거의 동등한 재료 특성을 가진다.

신규 엔지니어링 플라스틱의 제조 공정에서 배출되는 이산화탄소는 수지 1 kg당 1.1 kg로 석유에서 수지를 제조하는 경우 배출되는 이산화탄소의 양인 3.7 kg은 물론, 옥수수 등에서 수지를 제조하는 경우의 1.2-2.7 kg에 비해서도 적다. 가격은 기존 재료보다 약간 높게 설정된다. 용도로는 자동차의 계기판이나 범퍼의 충격 흡수재, 연결기, 헤드램프의 Extension 등이 유망하다.

JFE Steel Corporation은 사용이 끝난 플라스틱의 미분쇄 기술을 확립하였다. 그리고 용기포장 플라스틱 미분화 플랜트를 건설하고, 시운전을 개시하였다. JFE 그룹은 업계에서 앞서서 용기포장 플라스틱의 고로 케미컬 리사이클법을 확립하여 2000



년도부터 고로에서 이 기술을 이용해 왔다. 현재 JFE 환경이 용기포장 플라스틱의 처리, 제품화를 하고 JFE Steel Coporation은 그 재 상품화 제품을 구입하여 고로에서 환원재로서 이용하고 있다. 이용량은 연간 5만 톤 정도이며 앞으로는 용기포장 플라스틱 미분화 플랜트로 제조한 미분화 플라스틱을 이용하여 더욱 에너지 절약을 실현할 생각이다.

오카야마 대학 공학부 Osdani Jun 조교수와 Nagata 엔지니어링(주)은 폐기물의 분쇄물에 포함되는 플라스틱이나 금속 등 비중이 다른 소재를 액체를 이용하지 않는 건식법으로 비중 분리 회수할 수 있는 기술의 개발에 성공하였다. 이 기술은 분체를 하부로부터의 송풍으로 유동화시킨 고-기 유동층의 액체와 유사한 성질을 이용한 것으로, 종래 방법인 액체를 이용한 습식 비중분리법에서 발생하는 특유의 문제를 일으키지 않는 대체 기술로서 기대되고 있다.

일본의 독립행정법인 산업총합연구소 환경관리 기술연구부문은 (유)고분자분해연구소와 공동으로 소규모 공장 등에서 발생하는 폐플라스틱으로부터 고수율로 연료가스를 제조하는 수평이동상 방식의 폐플라스틱 가스화 모듈 소형시험기를 개발했다.

Osaka Gas는 메탄을 원료로 한 리사이클 가능한 생분해성 플라스틱 폴리 히드록시 부틸레이트 (PHB)의 고성능화 및 연속 생산 기술을 개발했다. PHB는 미생물에 의해 생물 가스나 천연가스 중의 메탄을 원료로 생산된다. 폐기 후에는 미생물에 의해 생물 가스로 되돌려 다시 PHB의 원료로 리사이클할 수 있는 환경 친화적인 플라스틱이다. 이번 기술개발에 의해 내구성, 내열성의 향상 및 안정적인 생산이 가능해져 PHB 용도의 확대를 기대할 수 있게 되었다. 또한, 자동차, 가전제품의 부품 등으로의 이용도 기대할 수 있다. 그 이외에 PHB는 암모니아 분해를 촉진하는 성질을 가지고 있어 폐 PHB를 수질 정화재로 하수 처리장이나 하천 등에 설치하는 것도 가능하다.

JFE Steel은 파이프나 시트 등 염화비닐계 폐기물에서 염산과 분말상의 탄화수소를 추출해 용광

로 원료의 일부로 재이용하는 염화 비닐 용광로 원료화 플랜트를 염화비닐공업환경협회 등과 공동 개발하였다. 이 플랜트로 처리 가능한 염화비닐 폐기물은 농업용 필름 시트, 파이프, 벽지 등 광범위하며, 오염된 상태로도 처리할 수 있다. 염화비닐 처리량은 연간 3,000톤으로 염산 약 3,000톤과 탄화수소 1,500톤을 생성한다. 앞으로 가격이나 인수되는 양의 추이를 보면서 처리 능력을 확대할 계획이다.

Mitsubishi Electric은 가전제품군의 수평형 자기순환(가전제품에서 가전제품으로의 리사이클)을 목표로 한 독자적인 혼합 플라스틱 선별 회수 기술을 개발했다. 기존에는 폐가전제품을 파쇄 처리한 혼합 플라스틱은 재이용이 곤란했으나, 이 기술을 사용하면 혼합 플라스틱에서 폴리프로필렌을 자동으로 선별, 고순도로 회수해 가전제품에 재이용할 수 있다.

## 5. 특허정보분석

### 5.1 전체 특허동향

폐플라스틱 리사이클 기술에 대한 전반적인 특허동향을 살펴보면 그림 5-1에서 보는 바와 같이 1997년도부터 2004년까지 계속 증가추세를 이루다가 2005년과 2006년에 약간 감소되는 경향을 나타내고 있다.

각국의 특허건수를 보면, 일본 456, 미국 128건, 유럽 85건으로 나타났으며(그림 5-2), 국내의 경우 234건의 특허가 출원되어 전체 903건의 특허 중에서 26%를 차지하고 있다. 특히 일본의 경우는 구

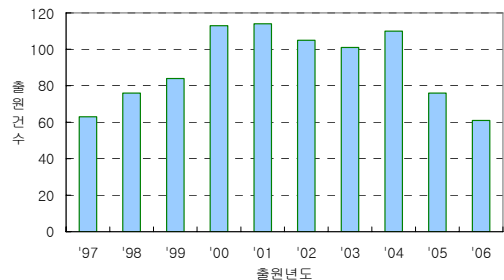


그림 5-1 연도별 특허출원동향

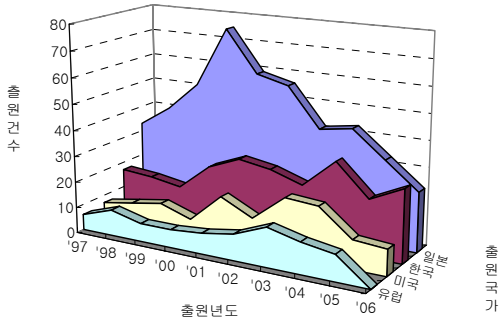


그림 5-2 연도별 국가별 특허출원동향

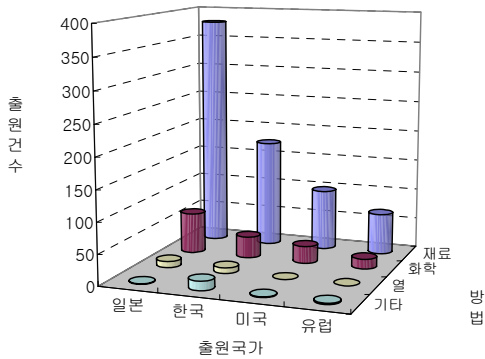


그림 5-3 국별 리사이클 방법별 특허출원 추이

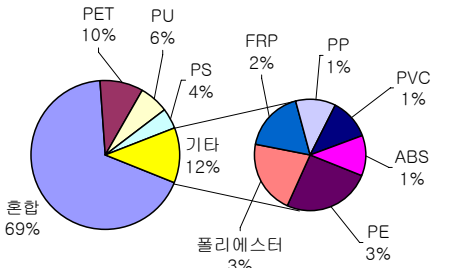


그림 5-4 폐플라스틱 종류별 특허출원 현황

미에 비해 연구개발이 늦어졌으나 1990년대 초반부터 폐플라스틱 리사이클 기술에 관한 연구에 박차를 가하여 현재는 플라스틱 재활용 기술개발을 선도하고 있다. 한국도 1992년 자원절약과 재활용 촉진에 관한 법률이 발효되면서부터 활발한 R&D 활동을 보이고 있으나 미국과 유럽은 최근 하향 추세를 보이고 있다.

한편 국가별 폐플라스틱의 리사이클 방법에 대

한 기술을 보면, 그림 5-3에서와 같이 재료 리사이클에 대한 특허 출원이 대부분을 차지하고 있으며, 화학적 리사이클이 그 뒤를 잇고 있으며, 플라스틱 종류별로 보면 2종 이상의 수지에 적용할 수 있는 기술이 289건으로 가장 많고, PET가 40건, PU가 27건, PS가 19건으로 뒤를 잇고 있다(그림 5-4).

## 5.2 국내 특허동향

그림 5-5는 1997년부터 2006년까지 폐플라스틱의 리사이클에 관한 국내특허 연도별 출원현황을 나타낸 것이다. 2000년부터 출원이 급증하여 2004년에 피크를 이룬 다음 2005년에 감소하였다가 2006년에 다시 증가하는 것을 알 수 있다.

국내에 출원된 폐플라스틱 리사이클의 주요 출원인별 현황을 보면 현대자동차가 11건으로 가장 많은 출원을 하였고, 장기운, 21세기 에너지, 다이셀 화학, 한국생산기술연구소가 각각 4건으로 그 뒤를 잇고 있다. 현대자동차는 1990년대 초반부터 꾸준히 특허를 출원하고 있다(그림 5-6).

폐플라스틱의 종류를 보면, 그림 5-7에서 알 수 있듯이 PE, PP, PS/ABS 등 2종 이상의 수지에 적용할 수 있는 기술이 148건으로 전체의 66%를 차

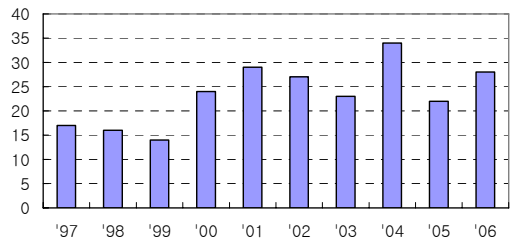


그림 5-5 한국특허 연도별 출원동향

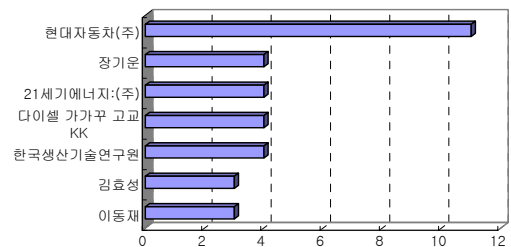


그림 5-6 한국특허 출원인별 현황

지하고 있으며, PET가 26건, Polyurethane이 19건으로 그 뒤를 잇고 있다.

### 5.3 일본특허 출원동향

그림 5-8은 1997년부터 2006년까지 출원된 일본특허 추이를 나타낸 것이다. 이 기간동안 출원된 특허의 총 건수는 456건으로 1998년 이후 급격한 증가세를 보이고 있고, 2000년에 75건으로 피크를 이루다가 점점 감소되고 있는 추세이다.

출원인별로 특허출원 동향을 보면 그림 5-9에 나타낸 바와 같이 Sharp Corp.이 27건으로 가장 많은 출원을 하였고, NKK가 14건, Sony Corp., Sumitomo Bakelite 및 Canon Inc.가 각각 13건으로 그 뒤를 잇고 있다.

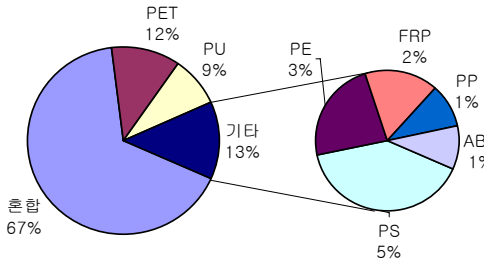


그림 5-7 폐플라스틱 종류별 국내 특허출원 비율

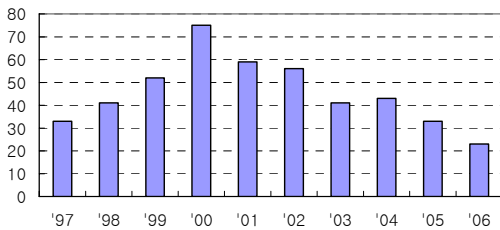


그림 5-8 일본특허 연도별 출원동향

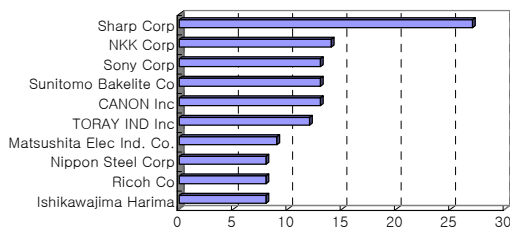


그림 5-9 일본특허 주요 출원인 현황

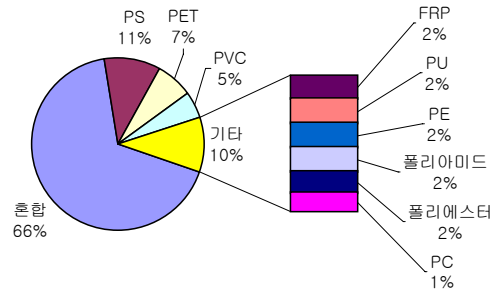


그림 5-10 일본특허 폐플라스틱 종류별 출원현황

일본의 플라스틱 종류별 출원현황을 보면, 그림 5-10에 나타낸 바와 같이 2종 이상의 플라스틱에 적용할 수 있는 기술이 294건으로 65%를 차지하고 있으며 Polystyrene이 46건, PET가 30건으로 그 뒤를 잇고 있다.

### 5.4 미국특허 출원동향

미국의 폐플라스틱 리사이클의 출원현황을 살펴보면, 그림 5-11과 같이 90년대 중반까지는 출원이 활발하였으나, 1998년 이후 점차 하향세를 보이다가 2001년부터 다시 증가경향을 나타내고 있다. 출원인별로 보면 Fuji Photo Film Co.가 6건으로 가장 많은 출원을 하고 있으며, Suzuka Fuji Xerox가 5건, Solvay S. A.가 4건으로 그 뒤를 잇고 있다(그림 5-12).

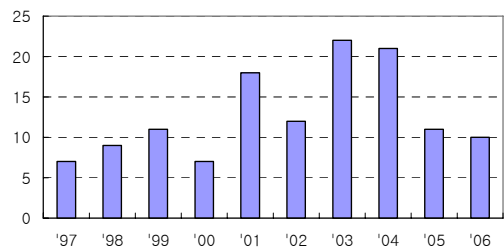


그림 5-11 미국특허 연도별 출원동향

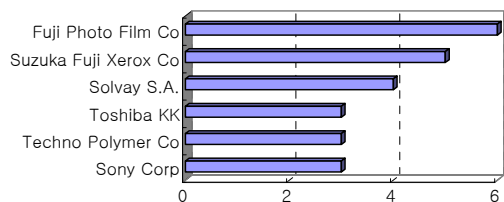


그림 5-12 미국특허 주요 출원인 현황

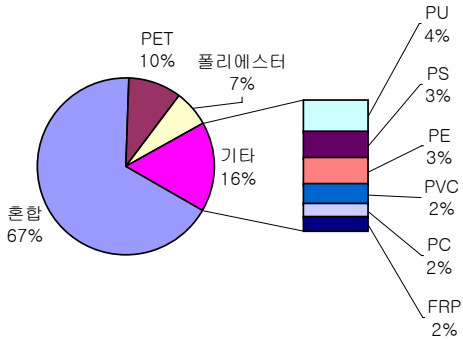


그림 5-13 미국특허 폐플라스틱 종류별 출원현황

미국의 플라스틱 종류별 출원현황(그림 5-13)을 보면, 2가지 이상의 플라스틱에 적용되는 기술이 82건으로 64%를 차지하고 있으며 PET가 12건, 폴리에스터가 8건으로 그 뒤를 잇고 있다.

### 5.5 유럽특허 출원동향

유럽특허 출원동향을 살펴보면 그림 5-14과 같이 1997년부터 꾸준히 출원되고 있으며 2003년에 15건으로 피크를 이루다가 2004년 이후 약간 감소되는 추이를 나타내고 있다.

출원인별로 보면 Canon Inc.와 Fuji Photo Film Co.가 각각 4건으로 수위를 차지하고 있으며, Ube

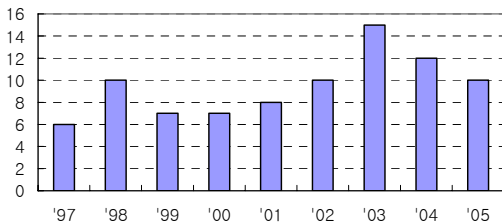


그림 5-14 유럽특허 연도별 특허출원동향

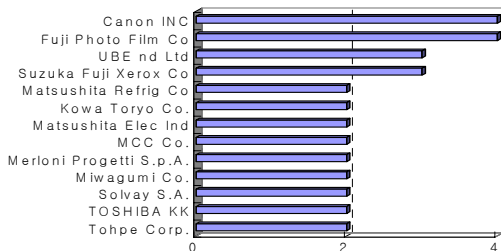


그림 5-15 유럽특허 주요 출원인 현황

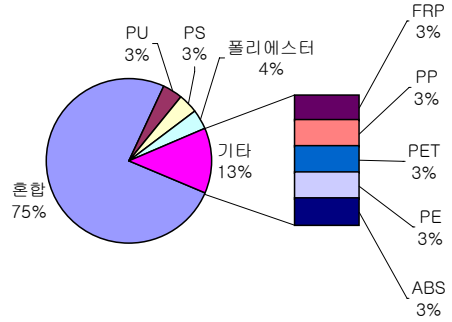


그림 5-16 유럽특허 폐플라스틱 종류별 출원현황

Ind. Ltd.와 Suzuka Fuji Xerox가 각각 3건으로 그 뒤를 잇고 있다(그림 5-15).

유럽의 플라스틱 종류별 출원현황을 보면, 2가지 이상의 플라스틱에 적용되는 기술이 59건으로 69%를 차지하고 있으며, 폴리에스터와 폴리스티렌 및 폴리에스터가 각각 3건으로 그 뒤를 잇고 있다(그림 5-16).

## 6. 결 론

지금까지 플라스틱 폐기물은 소각에 의한 방법이 주로 이용되어 여러 가지 오염물질을 배출하는 등 환경에 악영향을 미쳐왔다. 앞으로 폐플라스틱을 화학적으로 처리함으로써 유용한 미이용 자원을 재자원화 하는 시스템이 순환형 사회를 확립하는데 있어서 필요불가결한 시스템이다.

폐플라스틱의 리사이클 유효이용 방법은 플라스틱의 특성을 살려 현저한 기술개발이 이루어지고 있으며, 앞으로도 발전이 기대된다. 리사이클 방법과 시스템의 객관적이고 합리적인 적정평가법을 개발하는 일이 점점 중요해지고 있다. 또한 앞으로는 일개 국가가 아닌 국제적으로 폐기물을 유통시켜 자원을 이용하는 지속가능한 순환형 경제사회권의 창립도 생각해야 할 것이다.

2010년에는 약 800만 톤 정도의 폐플라스틱이 발생될 것으로 추정되고 있으며, 이들을 리사이클할 경우, 시장의 규모와 그에 따른 고용창출 및 대체에너지 보급의 확대에 따른 원유 수입대체 효과 등은 매우 클 것이다.

독일이나 일본의 경우 포장 용기류 플라스틱 폐기물의 재활용 제도를 시행하여 큰 성과를 거두고 있고, 국내에서도 생산자 책임재활용제도(EPR)의 법률이 제정되어 2003년도부터 시행하고 있다. 폐플라스틱 열분해 유화기술이 정착되기 위해서는 기술의 확립은 물론 폐플라스틱의 수집 운반 체제가 수립되어야 하고, 적절한 처리비의 지원제도가 마련되어야 할 것이다. 이러한 점에서 생산자책임 재활용제도의 시행으로 폐플라스틱의 재활용 기술이 향후 매우 발전적인 방향으로 나갈 것으로 전망된다. 또한 폐플라스틱의 처리문제는 국내에 한정된 것이 아니라 모든 국가에서 겪고 있는 문제이기 때문에 관련 기술의 해외진출도 활발히 이루어질 것으로 예상된다.

## 참 고 문 헌

1. 草川 紀久, “我が國における環境・リサイクルに関する最近の動向”, *プラスチックスエージ* : 29-48, 2002 臨時増刊號
2. 吉田 優香 외, “プラスチックリサイクル(1)”, *工業材料*, **50**(8), 5-8 (2002).
3. 최명재 외, “고분자 폐기물 원료화”, *고분자과학과 기술*, **13**(3), 299-306 (2002).
4. 吉田 優香 외, “プラスチックリサイクル(1)”, *工業材料*, **50**(8), 5-8 (2002).
5. 吉田 優香 외, “プラスチックリサイクル(2)”, *工業材料*, **50**(9), 5-8 (2002).
6. 草川 紀久, “我が國における環境・リサイクルに関する最近の動向”, *プラスチックスエージ* : 29-48, 2002 臨時増刊號
7. 鈴木 隆, “廢プラスチックのマテリアルリサイクル技術”, *プラスチックスエージ*, 117-120, 2002 臨時増刊號
8. 荷福 正隆, “一般廢プラスチックの鐵鋼・化學原料化”, *廢棄物學會誌*, **13**(2), 107-112 (2002).
9. 신대현 외, “폐플라스틱의 화학적 재활용과 열분해기술”, *고분자과학과 기술*, **13**(2), 322-331 (2002).
10. 吉岡敏明, “プラスチックのリサイクル技術”, *工業材料*, **54**(11), 57-61 (2006).
11. 西田治男, *Chemical Engineering*, **10**, 753 (2004).
12. 三田文雄, *Chemical Engineering*, **49**, 742 (2004).
13. 遠藤剛, 木原伸浩, *化學工業*, **45**, 586 (1994).
14. Y. Fan, H. Nishida, et al, *Polymer*, **45**, 1197 (2004).
15. 白井義人, Y. Fan, *工業材料*, **51**(3), 27 (2003).
16. K. Okamoto, K. Tushima et al, *Macromol. Biosci.*, **5**, 813 (2005).
17. 松村秀一, 岡本康平, et al., *フラインケミカル*, **34**(8), 20 (2005).
18. M. Melchior, H. Keul et al., *Macromolecules*, **29**, 6442 (1996).
19. H. Abe, N. Takahashi, *Biomacromolecules*, **5**, 1480 (2001)
20. 高木康雄, *工業材料*, **51**(3), 23 (2003).
21. 中島敏明, *化學工業*, **55**, 678 (2004).
22. J. Matsuo, K. Aoki, et al., *Macromolecules*, **31**, 4432 (1998).
23. 添田泰之, 戸嶋一敦, 松村秀一, *高分子加工*, **54**, 323 (2005)
24. 충청화학에너지(주), 한국공개특허 2008-17910
25. 에너지기술연구원, 한국등록특허 KR 782381
26. (주)21세기에너지, 한국등록특허 667195
27. 한국환경자원공사, 한국등록특허 762944
28. 한국과학기술연구원, 한국등록특허 728087
29. 한국에너지기술연구원, 한국등록특허 693464
30. (주)효성, 한국공개특허 2007-71637
31. 한국화학연구원, 한국등록특허756313
32. 신대현 외, “폐플라스틱의 화학적 재활용과 열분해기술”, *고분자과학과 기술*, **13**(2), 322-331 (2002).
33. Frank D., Eika W. et al., *化學工學*, 2007년 1월 호, 65-73, 2007.