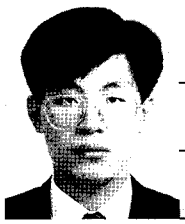
特 輯

초임계수를 이용한 폐플라스틱의 리싸이클링



이 규 환

(KIMM 표면기술연구부)

'84 - '88 한양대학교 재료공학과(학사)
'89 - '91 한양대학교 재료공학과(석사)
'96 표면처리 기술사
'91 - 현재 한국기계연구원 선임연구원

장 도 연

(KIMM 표면기술연구부)

'72 - '76 한양대학교 재료공학과(학사)
'76 - '78 한양대학교 재료공학과(석사)
'88 표면처리 기술사
'90 - '00 한양대학교 재료공학과(박사)
'81 - 현재 한국기계연구원 책임연구원

김 동 수

(KIMM 표면기술연구부)

'89 - '93 충남대학교 화학과(학사)
'93 - '95 충남대학교 화학과(석사)
'95 - 현재 한국기계연구원 선임연구원

1. 서 론

플라스틱은 경량, 내구성, 가공성, 내약품성 등의 우수한 특성으로 인해 전 분야에서 사용되고 있으며, 그 생산량은 지속적인 증가추세이다. 따라서 그에 따른 폐플라스틱도 크게 증가하고 있지만, 이 중 재이용되는 것은 극히 일부이고, 대부분은 소각과 매립에 의해 처리되고 있어, 이에 따른 배기 가스와 유해물질의 발생 등 환경문제가 큰 사회문제로 대두되고 있다.

현재 연구되고 있는 폐플라스틱의 재활용법은, (1) material recycling (2) thermal recycling 그리고 (3) chemical recycling 등 크게 3가지로 나눌 수 있다. Material recycling은 회수한 폐플라스틱을 그대로 다시 이용하는 것으로, 플라스틱 제품을 물리적으로 재활용하는 방법이다. 재이용되는 폐플라스틱은 최초로 제작된 것에 비해 품질의 떨어짐은 피할 수 없고, 게다가 최종적으로는 폐기물이 돼어 버리기 때문에, 근본적인 해결책이 될 수는 없다. Thermal recycling은 폐플라스틱을 소각해, 그 때 발생하는 열에너지를 이용하는 방법이다. 그러나 폐열 발생이 적은 플라스틱의 경우에는 열효율이 적고, 소각 중 발생하는 부식성 가스 등으로 인한 소각로의 손상과 NOx, 다이옥신 등의 유해물질이 발생하는 등 2차 환경문제를 야기하므로 해결해야할 기술적인 과제가 많다. Chemical recycling은 폐플라스틱을 화학적 처리에 의해 분해해서, 화학원료와 연료로 변환하는 방법으로, 열분해를 이용한 유화, 가스화를 중심으로 연구가 이루어지고 있다. 가스화는 폐플라스틱의 부분 산화반응 또는 수증기 개질 반

응에 따라 수소 및 일산화탄소를 주성분으로 하는 가스로 회수하는 기술로, 생성 기체의 저장설비와 운송라인 등이 필요하기 때문에, 가스 수요사업자가 근처에 있는 경우 바람직하다. 유화는 분해유를 중유, 경유, 등유, 가솔린 혹은 석유화학 원료로서 이용을 가능하게 하는 것이다. 분해유는 탱크 등에 쉽게 저장이 가능하고, 필요에 따라서는 탱크에서 분해유를 추출하는 것도 가능하다는 장점을 지니고 있다. 폐플라스틱 폐기량이 급속하게 증가하고 있는 가운데, 가장 확실한 리싸이클링으로는 여러종류의 화학원료 및 연료유로 재회수하여 사용하는 chemical recycling 방법이 가장 유력하며 대량처리에도 적합하다.

한편, 근래 고압 기술의 급격한 진보에 의해, 고온·고압수 조건하에서도 실용화 규모에서의 플랜트 개발이 가능해졌기 때문에, 초임계수 기술이 주목받게 되었다. 초임계수의 특징은 그 온도, 압력을 변화시킴에 따라 물리·화학적 성질을 연속적인 동시에 대폭으로 제어할 수 있기 때문에, 이온반응에서 라디칼반응까지 반응 분위기를 창출하는 것이 가능하다. 그로 인해 초임계수 속에서 고분자 화합물을 분해하는 경우, 분해반응이 제어 가능하게 되어, 예를 들면 플라스틱 폐기물인 경우에는 생성유의 성질과 상태, 점도를 변화시키는 것이 가능하다.

2. 초임계수의 반응용매 특성

일반적으로 물은 강한 극성을 띠기 때문에 NaCl 등의 무기물은 용해하는 대신에 비극성의 유기물과는 혼합되지 않는 특성을 갖고 있다. 물의 임계온도 및 임계압력은 각각 374℃, 22.1MPa로, 임계점 부근에서는 온도/압력의 미세한 조절로 밀도를 가스상태로부터 액체상태까지 연속적으로 변화시키는 것이 가능하다. 그림 1은 용매의 극성을 평가하는 파라미터의 하나인 유전율의 온도/압력 의존성을 나타낸 것이다. 상온상압에서 물의 유전율이 약 80인 것에 비해, 고온 고압상태의 물의 유전율은 2~30정도의 값를 갖고 있어, 표 1에 제시한 헥산, 메탄올 등의 무극성, 약극성 유기용매와 유사하다. 즉, 일반적으로 물은 극성을 나타내는 용매이기 때문에 유기물을 용해하지 않지만, 고온 고압상태의 물은 상온 상압의 물에는 녹지 않는 유기계 물질을 용해하는 것이 가능하게 된다. 그림 2에 각종 유기용매와 물과의 임계궤적을 나타내었고, 이 그림으로 물과 기름이라도 고온 고압 영역에서는 상호 용해한다는 것을 알 수 있다.

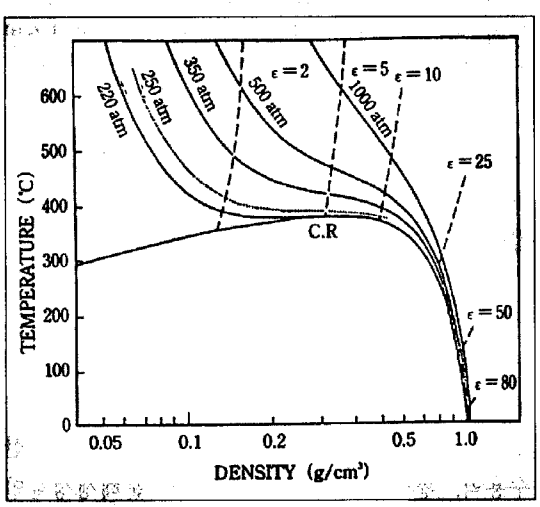


그림 1. 물의 유전율

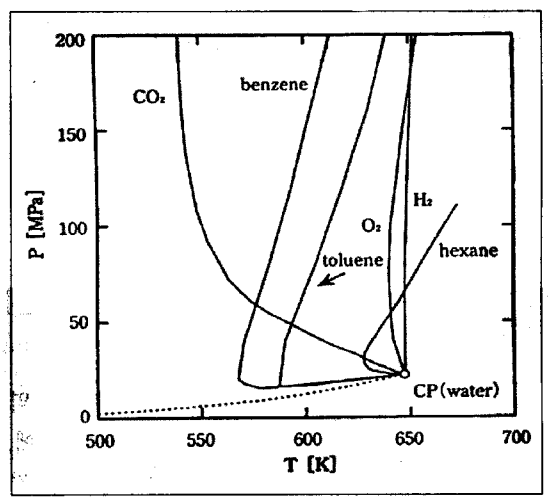


그림 2. 물과 유기용매/가스 2성분계의 임계궤적

표 1. 각종 유기용매의 유전율

화합물	유전상수
프로판	1.61 (0℃)
헥산	1.81 (20℃)
헵탄	1.92 (20℃)
사염소화탄소	2.24 (20℃)
벤젠	2.28 (20℃)
아세톤	20.70 (25℃)
에탄올	24.55 (20℃)
메탄올	32.623 (20℃)

초임계수가 우수한 반응용매 특성을 나타내는 또 하나의 이유로, 이온적($K_w=[H]^+[OH]^-$)의 증가를 들 수 있다. 그림 3에 물의 이온적을 나타내었다. 상온 상압에서 물의 이온적은 $1\times10^{-14}[mol/L]^2$ 이지만, 고온 고압하에서는 대폭 증대한다. 300℃부근에 이온적의 극대치가 존재하는데, 그 값은 $1\times10^{-11}[mol/L]^2$정도이다. 이 것은 수소 이온 농도, 수산 이온 농도의 증가를 의미한다. 즉, 고온 고압수는 그 자체로 산촉매, 알카리 촉매효과가 있음을 나타내는 것이다.

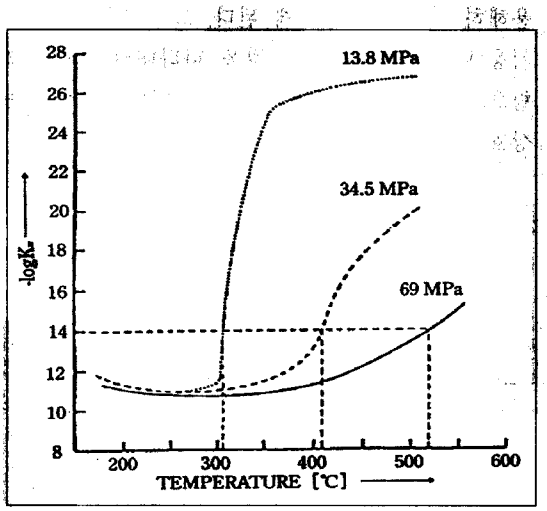


그림 3. 물의 이온적

이상에서 물이 고압상태라면 상당히 고온영역까지 높은 이온적을 갖는 것이 가능하기 때문에, 고온하에서도 이온반응적인 가수분해반응의 장을 제공하는 용매가 되고, 게다가 약극성 유기용매에 필적하는 용매 능력을 지니고 있다. 또, 물의 임계온도는 여러 물질이 열분해를 일으키는 온도 영역에 있고, 게다가 임계온도 이상으로 온도를 상승시킨 경우는 기체와 유사한 영역이 되기 때문에, 물처럼 불활성 물질이 개입하여 라디칼반응의 반응 경로와 생성물 분포의 제어를 가능하게 한다. 이렇게 온도, 압력을 적절히 조작하는 것에 의해, 가수분해 반응 혹은 라디칼 반응을 쉽게 제어할 수 있다는 점으로 초임계수가 반응용매로서의 우위성이 있다. 또, 산, 알카리 등을 이용하지 않으므로 폐수 처리를 할 필요가 없어, 매우 환경친화적인 기술이라 할 수 있다.

3. 소재별 chemical recycling 특징

3.1 Chemical process의 특징

각종 플라스틱 중 에테르결합, 페놀결합, 에스테르 결합, 산아미드 결합을 지닌 것은 산 가수분해, 알카리 가수분해, 페놀분해등에 의해 쉽게 해중합되어, 모노머로서 회수할 수 있다.[1, 2]

예를들어, 축중합성 플라스틱의 화학 재활용으로서 이미 공업적으로 이용되고 있거나, 혹은 현재 개발 단계에 있는 것으로 메탄올리시스법(PET), 산가수분해법(Nylon6), 페놀분해법(PC) 등이 있다. PET를 대상으로 한 메탄올리시스법은 미국에서 그 실용화가 이뤄지고 있다. 그 방법은 액상에서 메탄올로 PET를 직접 분해해, 테레프탈산디메틸을 생성시키는 것으로, 그 조건은 아래에 제시한 것처럼 그다지 효율적인 분해 공정이라 말할 순 없다.

온도 : 180℃ 압력 : 2.5MPa
시간 : 10시간 이상 촉매 : 초산아연

Nylon6을 대상으로 한 해중합(산가수분해법)은 인산, 황산 등의 산촉매의 존재아래, 고온의 수증기를 공급하면서 진행된다. 그렇지만 인산 수용액, 황산 수용액 등으로부터 분해생성물인 카프로락탐을 회수하는데 있어, 그 회수율이 낮

고 배수처리 시설의 필요성 등 해결해야 할 과제가 많다. PC에 대해서는 페놀분해가 연구 개발 단계에 있지만, 그 모노머로 비스페놀 A(BPA) 회수율은 70%정도로 낮다.

이상에서 이미 실용화되고 있는 chemical recycling에 대해서 개략적으로 서술했지만, 모두 촉매/첨가물이 필요하거나, 혹은 그다지 효율적 공정이 아니라는 문제점을 안고 있다.

한편, 부가 중합성 플라스틱에 대해서는 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리스틸렌(PS) 등을 대상으로 상(常)압열분해법에 따른 유화기술 개발이 추진되고 있다. PE의 생성유는 평균분자량만을 비교하면 등유에 해당하지만, 끓는점 범위가 넓어, 가솔린분, 경유의 상당분도 포함되어 있다. 연료유로서의 적합성은 옥탄치가 작아 가솔린 엔진으로는 부적합하지만, 세탄치는 비교적 크므로 디젤 엔진 연료로서는 유망하다고 여겨진다. 그렇지만, 어떤 물질에서도 반응시간이 짧은 것, 10%정도의 char가 생성되는 것, 게다가 축중합성 플라스틱이 유화되지 않고 잔류하게 되는 등의 과제가 남아 있다.

결과적으로 기존의 chemical recycling 공정을 정리하면

◎ 촉매를 필요로 한다.
◎ 첨가물이 필요하고, 뒤에 그 회수 프로세스가 필요하다.
◎ 반응시간이 길다.

등의 문제점이 있다. 서술한 것처럼 물은 온도를 올림에 따라, 이온적이 증대해, 물 자체가 산/알카리 촉매로서 효과를 나타내기 때문에, 초임계수를 반응용매로 이용함에 따라 에테르 결합, 에스테르 결합, 산아미드 결합을 가진 플라스틱은 쉽게 분해할 것으로 기대된다.

3.2 폴리우레탄[3]

폴리우레탄은, 디이소시아네이트와 폴리에스테르폴리올, 폴리에스테르올 등의 중부가반응(polyaddition)에 따라 제조된다. 현재 산업화되고 있는 폴리우레탄의 모노머화 기술은 그리콜분해에 의해 폴리올을 회수하는 방법이다. 그러나 폴리우레탄을 전부 폴리올로 재이용하는 것은 원료 공급 균형에서도 이상적이라 할 수 없고, 게다가 반응시간(3~5시간)이 길고 촉매를 필요로 하는 등 최선의 재활용 방법이라고는 할 수 없다. 또 그 외에도 아민 분해법과 알카리 가수분해법 등이 있지만, 모두 공정이 복잡하고, 경제성에도 큰 문제가 있기 때문에 실용화되었다는 보고는 없다.

한편, 초임계수에서 가수분해를 시행하는 경우에는, 그림 4에 제시한 반응에 따라 디아민과 폴리올을 단시간에 회수할 수 있음이 확인되고 있다. 우레탄 폼은 250℃부근에서 거의 완전히 분해되고, 분해생성물인 디아민과 폴리올의 회수율은 270~320℃에서 거의 100%이다. 이 중 디아민은, 디이소시아네이트 제조 프로세스 중에 취급하는 중간 원료이므로 제조라인으로 되돌아감에 따라 다시 디이소시아네이트 제조공정에 투입될 수 있다.

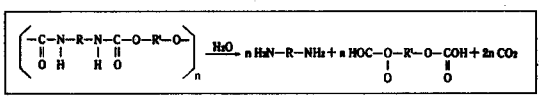


그림 4. 폴리우레탄의 가수분해 반응

3.3 폴리에스테르[4]

에스테르 결합을 가진 플라스틱의 대표적인 것은 폴리에틸렌 텔레프탈레이트(PET)이다. PET는 음료용 병, 필름, 섬유 등에 사용되어, 대량으로 소비되고 있는 플라스틱의 하나이다. 특히, 용기 포장 재활용법으로 선두로 들 수 있기 때문에, 각종 재활용 기술이 가장 많이 연구되고 있는 폐플라스틱의 하나이다.

현재, 모노머 환원기술로서의 상업화 혹은 검토단계에 있는 기술은 메탄올 분해법, 에틸렌그리콜 분해법, 에스테르 교환법이다. 그렇지만 어

떤 방법이라도 테레프탈산디메틸로 환원되어 실제 원료인 테레프탈산과는 다르므로 적합한 재활용법이라고는 할 수 없다. 게다가 메탄올 분해법(기상법, 액상법) 및 에틸렌그리콜 분해법의 반응 조건은 반응 시간이 길고, 촉매의 사용과 그 회수 등이 문제가 되어, 반드시 효율적인 공정이라고는 할 수 없다.

이에 반해 PET의 가수분해 반응으로는 그 원료인 테레프탈산(TPA)과 에틸렌그리콜(EG)이 회수된다. 그러므로, 초임계수에서도 가수분해시킬 경우 원료를 회수할 가능성이 있다. PET를 초임계수로서 30분간 반응시킨 결과로 TPA의 회수율은 반응 온도 상승에 따라 거의 100%가 됨을 확인할 수 있었다. 크로마그래피 측정결과 극히 순도가 높은 TPA가 회수되고 있음이 입증되었다. 한편 EG의 회수율은 TPA에 비해 낮아지고 있다. 액체로서 회수되고 있는 것은 EG 외에, 아세트 알데히드, 디에티렌글리콜 등이다. 위의 분석 결과를 토대로 초임계수에서의 PET 가수분해 기구를 그림 5에 나타내었다.

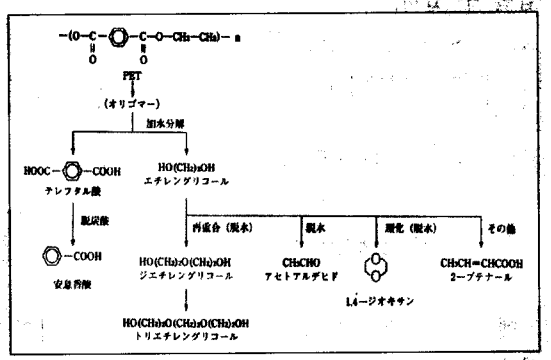


그림 5. 초임계수에서의 PET 가수분해 기구

PET는 쉽게 테레프탈산과 에틸렌그리콜로 분해하지만, 여기에 제시한 조건에서는 분해생성물의 하나인 테레프탈산이 산촉매로서 작용, 에틸렌그리콜의 이차분해를 촉진시켜, 결과적으로 그 회수율을 저하시키고 있다. 그렇지만 이차분해 제어에 대해서는 반응 시간 및 반응 온도 등을 최적화하는 것에 따라 개선된 것이다.

3.4 기타 플라스틱류의 chemical recycling

일반적으로 에테르 결합, 에스테르 결합, 산아민 결합을 가진 화합물은 산촉매 등을 이용하면 용이하게 가수분해된다. 초임계수를 이용한 경우는, 앞서 서술한 것처럼 이온적의 증가에 따라 물 그 자체가 산촉매로서의 기능을 할 수 있기 때문에, 앞서 서술한 결합기 등을 가진 탈수축중합성 폴리머에 대해서도 촉매를 첨가하는 일없이 단시간에 분해할 수 있음이 기대된다.

아미드 결합을 가진 플라스틱중 대표적인 것으로 나일론이 있다. Nylon6은 카프로락탐으로 회수되는 것도 확인되고 있다. 폴리카보네이트(PC)는 분해물로서 비스페놀A(BPA)의 순도는 99.99%로, 매우 높은 순도의 BPA가 얻어진다.

폴리올레핀 등의 부가중합성 플라스틱의 분해도 가능성이 크다. 폴리스틸렌은 5~10분 사이에 완전히 분해되어 트로엔, 크실렌, 스틸렌이 주생성물로 얻어진다. 폴리에틸렌은 이 시간동안은 거의 반응이 진행되지 않고 3시간동안 반응률은 5%정도로 낮아, 완전분해에는 10시간을 필요로 한다. 그렇지만 산소를 초임계수에 도입(0.1~1MPa)하면, 반응 효율이 매우 향상되어 2시간의 반응시간 동안 거의 완전히 분해된다. 게다가 폴리에틸렌 입자를 작게 하고, 폴리에틸렌/초임계수/산소의 촉매반응면적을 크게 함으로써 분해는 수분 내에 진행된다. 분해생성물은 char의 생성이 억제되고 있을 뿐만 아니라, 가스 생성도 억제시켜 오일분, 수용성 성분의 회수율이 증대되고 있다. 수용성 성분은 알코올, 카르본산이 주성분이다.

4. 초임계수를 이용한 연속 chemical recycling 공정

위의 기존 화학 재활용법에 비해 초임계수 속에서 모노머화, 유화는 모두 반응이 매우 단시간에 진행되고, 게다가 반응용매가 물뿐이므로 효율적인 동시에 환경친화적인 공정 구축이 기대

된다. 그림 6에 초임계수에 의한 연속 chemical recycling의 예상 공정도이다. (a)는 염화 비닐 등의 열가소성 플라스틱에 적용되는 공정이다. 파쇄·선별 공정에서 플라스틱에 포함된 철, 도기 등 이물질을 제거·분쇄한 후, 용융·탈염소 공정에서 플라스틱을 용융·가열해 플라스틱으로부터 염소를 염화 수소로 제거하고, 유화공정에서 고온·고압 상태 초임계수 속에서 플라스틱이 분해해 유분으로 변환된다. 분리·회수 공정에서는 물, 가스를 분리하여, 생성 가스는 공정 가열원으로 이용하고, 물은 순환 이용된다. 한편 (b)는 열경화성 플라스틱에 적용될 수 있는 공정이다. 공정 (a)와 마찬가지로 파쇄·선별 공정에서 플라스틱에 포함된 이물질 등이 제거·분쇄된 후에 슬러지화 공정으로 분쇄된 플라스틱과 물을 혼합해서 슬러리를 만들고 유화 공정, 분리회수 공정을 거쳐 유분으로 변환된다. 이상과 같이 초임계수 공정에는 전처리 공정, 원료공급 공정 등을 조합시켜 다양한 플라스틱에 대한 연속 재생공정이 가능하게 하고 있다.

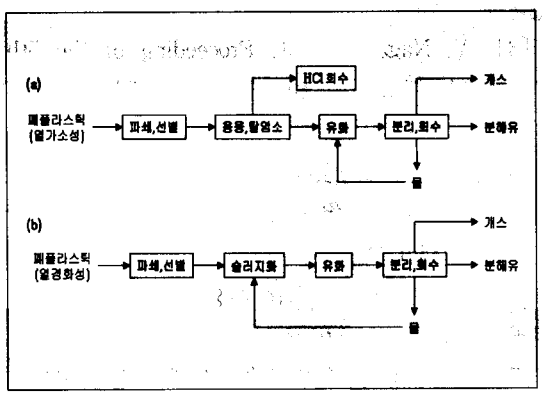


그림 6. 초임계수를 이용한 폐플라스틱의 리싸이클링

5. 초임계수를 이용한 chemical recycling 실용화 연구 사례

일본의 신호제강소와 동부대학은 초임계수를 이용한 폐기물의 chemical recycling 공업화를 위하여 그림 7와 같은 4단계의 전략을 수립하였다.

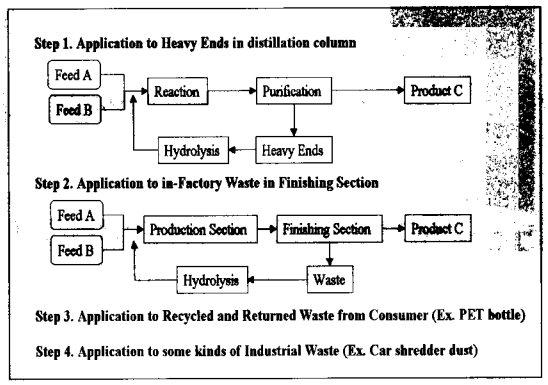


그림 7. 신호제강소의 chemical recycling 공업화 전략

우선, 최초로 실용화가 이루어지는 대상영역은 각종 화학공장에서 발생하는 증유 잔사로, 이미 TDI(트릴렌디이시아네이트) 잔사 회수의 세계 최초 실용화 계획으로 옮겨가고 있다. 제 2단계는 각종 플라스틱 가공 공장 등에서 발생하는 폐플라스틱에 적용하며, 제 3단계는 PET병 등 회수품을 대상으로 한다. 최종적으로 산업폐기물에 적용을 목표로 하고 있다. 이 전략의 1단계인 TDI잔사의 화학재활용 공정은 TDI잔사와 물을 반응시키는 초임계 공정과 반응액을 탈수, 제조하는 증유 공정으로 구성된다. 정유탑에서 회수된 TDA는 그대로 기존의 TDI 제조 공정으로 재활용된다. 한편, 정유탑 하부에서 배출된 중질물(重質物)은 다량화한 것이 주성분이 되어 분해가 곤란하기 때문에 소각된다. 그림 8은 1998년에 세계최초로 일본의 武田약품공업(주) 鹿島공장내에 건설된 초임계수 chemical recycling 상업화 플랜트이다.

그림 9는 동북전력과 미쓰비시중공업이 공동으로 폴리에틸렌 유화 공정 개발을 위해 건설한 실증 플랜트로 처리능력은 1.0 톤/일이다. 이 실증 플랜트는 (1) 폐플라스틱 분해후에 발생하는 가스를 반응기의 가열원으로서 재이용하며 (2) 반응 후 고온유체와 반응기로 공급하는 물 또는 슬러리, 반응기의 버너 연료용 공기와 열 교환을 함으로써 열 회수율을 높이고 (3) 반응 후 물을 순환 이용하는 것이 특징이다.

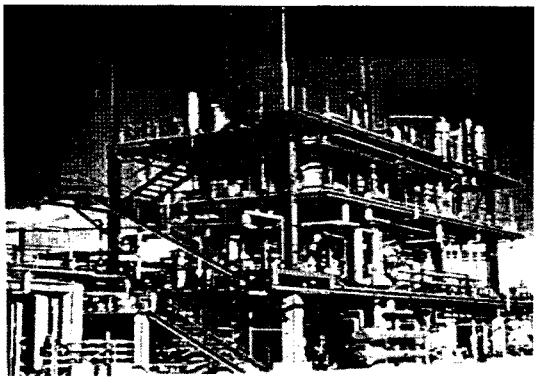


그림 8. 초임계수를 이용한 chemical recycling 상용플랜트

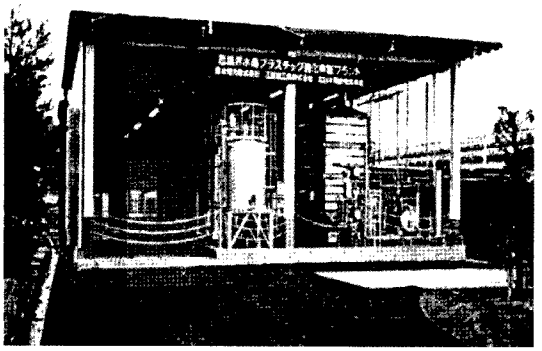


그림 9. 초임계수를 이용한 폴리에틸렌유화 실증플랜트(처리량 1.0톤/일)

6. 결 언

근래 초임계수 기술이 급격히 주목받아 온 이유로는, 다양한 분석·해석 기법의 진보에 의한 초임계수 속에서 반응 기구가 차차 밝혀지게 되어, 기존의 분석기법으로는 찾아낼 수 없었던 닫힌계 내에서의 빠른 반응속도와 같은 장점이 밝혀지고, 이런 기초 연구 성과에 의해 공정의 설계·개발이 가능하게 된 것이 주원인이라 생각된다.

촉매로서 초임계수를 이용하면, 단시간에 효율적으로 폐플라스틱을 분해해, 화학원료로서 회수할 수 있다. 플라스틱의 사용량이 계속 급증하고, 환경문제로서 폐플라스틱 처리가 크게 쟁점이 되고 있는 현재, 물은 자연계에 존재하는 촉매이며, 이것을 반응촉매로 택하는 것은 지구환경상 매우 중요하다. 초임계수는 유기용매에 거의 필적하는 용매 특성을 갖고 있기 때문에 이것을 용매로 이용하는 공정은 폐기물 처리에 관련된 분야에 있어서 가장 유망한 공정으로 기대되고 있다.

참 고 문 헌

[1] E. U. Frank, Pure Appl. Chem., 24 (1), 13 (1970).

[2] S. Ramayya, et.al., Fuel, 66 (10), 1365 (1987).

[3] Y. Nagase et. al., Proceeding of the 5th. Meeting on Supercritical Fluids, 127 (1998).

[4] 長瀨ら, 神戶製鋼技報, 47, 3 (1997).

[5] 福里隆一, 化學工學會 第31回 秋季大會 Q213 (1998).

[6] 鈴木ら, 化學工學會 第31回 秋季大會, Q109 (1998).

[7] 鈴木重俊ら, 化學工學, 64 (3) 34, (2000).