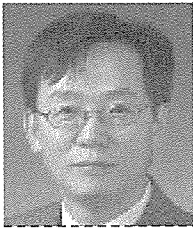


# PET 폐기물 재활용기술의 최근 동향



한명안  
충남대학교 화학공학과 부교수

- 고려대학교 화학공학과 학사
- 한국과학기술원 공학박사
- 미국 CALTECH 방문연구원
- 스위스 연방공대 (ETH) 방문연구원



조봉규  
산업폐기물재활용기술개발사업단 연구실장

- 한양대학교 화학공학과 학사
- Univ. of Massachusetts Lowell 공학박사
- 한화그룹종합연구소 수석연구원

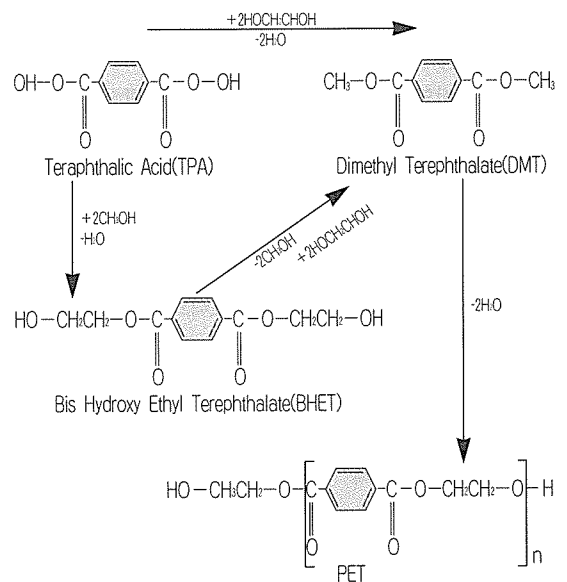
## 1. 서론

PET(Poly Ethylene Terephthalate)는 terephthalic acid와 ethylene glycol이 포화된 폴리에스테르수지이다.

반결정형(semi-crystalline)의 열가소성 엔지니어링 플라스틱으로 섬유, 포장필름, 포장용기, 전기절연체 등의 제조에 사용된다.

그림 1에 나타낸 바와 같이 TPA(terephthalic acid)와 ethylene glycol의 축합반응 또는 DMT(dimethyl terephthalate)와 ethylene glycol의 축합반응에 의해 생산된다. 두 방법 모두 BHET(bis(hydroxyethyl) terephthalate) 단량체를 만들고, 이것이 중합반응을 거쳐 PET가 생성된다.

(그림 1) PET 제조 경로



1970년대 중반부터 미국과 캐나다, 서유럽에서 청량 음료 용기에 PET를 사용함으로써 생산량이 급격히 증가하기 시작하였고, 이 분야의 PET 응용범위는 더욱 증가할 것이라 전망된다. 현재 전 세계적으로 PET의 소비는 1,300만 톤에 달한다. 그 중 950만 톤은 직물산업에, 200만 톤은 오디오와 비디오테이프 제조에, 150만 톤은 다양한 형태의 병과 같은 포장재에 각각 사용되고 있다. PET가 포장용기로 사용되는 것은 고강도, 저중량, 가스(CO<sub>2</sub>)에 대한 저투과성, 높은 광투과율과 매끄러운 표면을 가지기 때문이다. 특히 식품산업에서 포장재의 생산에 폭넓게 응용되는 결정적 이유는 인체 기관에 어떠한 부작용도 나타내지 않기 때문이다.

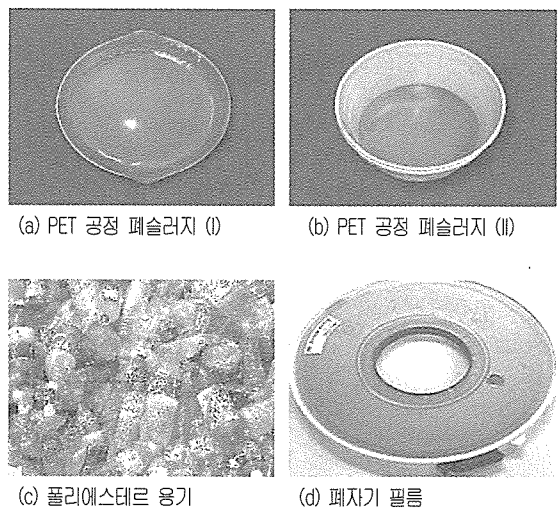
PET가 포장용기로 폭넓게 사용되면서 타수지에 비해 비교적 고가소재인 PET 재활용에 대한 관심이 증가하였다. 폐폴리에스테르수지의 재활용은 여러 방법으로 수행되는데 크게 물리적 방법과 화학적 방법으로 분류된다. 물리적 재활용은 PET 펠릿(pellet)이나 플레이크(flake) 형태로 이용하는 물질재활용이고, 화학적 재활용은 화학적 분해반응(해중합)을 통하여 순수한 상태의 PET 제조용 원료로 회수하는 것이다. 물리적 재활용은 폐 PET를 수집하여 분쇄하고 과립화한 후 성형품으로 제조하는 순서로 이루어진다. 그러나 일반적 생활계 PET 폐기물의 발생상태는 오염이 심하거나 타 플라스틱 종류들과 혼합되어 배출되어 세척 또는 재질별 분리선별에 많은 비용이 소요된다. 또한 재생된 제품은 품질열화를 동반하여 분자량이 감소하고 색상이 변하는 등의 문제점을 안고 있어 반복적 재활용에 한계가 있다.

현재 깨끗하게 배출된 음료수병 등 투명 PET 용기는 비교적 잘 수거되어 펠릿 또는 플레이크 상태로 제조된 후 각종 재생품의 원료로 재활용되고 있다. 그러나 타 플라스틱과 혼련되어 있거나 이물질 등으로 오염된 경우, 유색용기(colored bottle) 및 폐자기 필름류 등은 물질재활용이 불가하기 때문에 이를 처리하지 못하고 소각 또는 매립되고 있으며, 이에 대한 최선의 대안으로 화학적 재활용에 대한 기술개발의 필요성이 증대되고 있다.

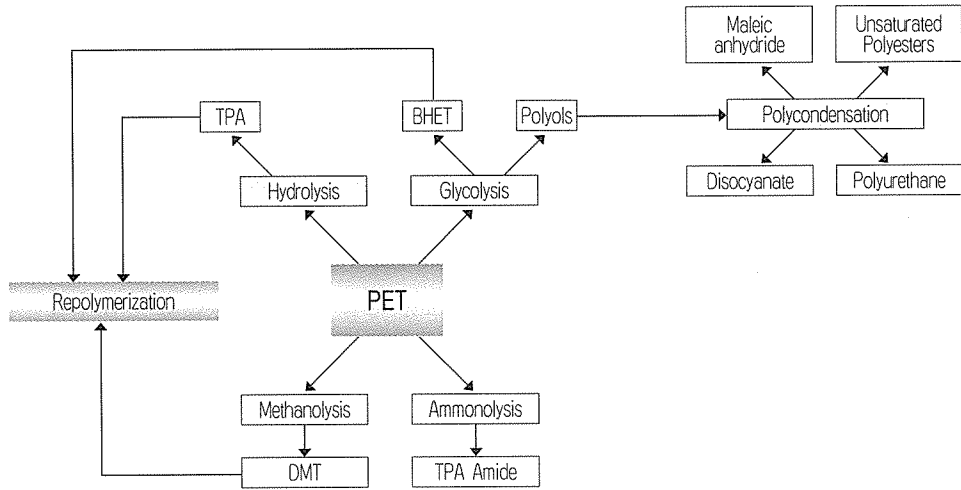
화학적 재활용이 필요한 국내 PET 폐기물의 배출

현황을 살펴보면 다음과 같다. 유색용기는 투명용기의 30% 물량에 해당, 연간 약 2~3만 톤의 폴리에스테르 폐기물이 배출되고 있으며, 갈색, 녹색 등 유색용기 생산량이 계속 증가하고 있다. 폐자기 필름류는 현재 폐기물 처리업체에 의해 전량 소각 또는 매립되고 있다. 폐 비디오테이프는 코오롱, LG, SKC, 새한비디오 등의 공정폐기물로 연간 2,500톤 정도 배출되고 있으며, 폐 오디오테이프는 SKM 및 새한 등의 공정폐기물로 연간 900톤 정도 배출되고 있다. IT 산업의 발전에 따라 전 세계적으로 저장되는 데이터 량이 최근 급격히 증가하여, 환경을 보호하고 비용이 적게 드는 자기미디어 폐기물 처리기술에 대한 중요성이 커지고 있다. 폴리에스테르 합성 공정에서 발생하는 공정 폐슬러지는 연간 8,000톤 정도가 배출되고 있다. 이 폐슬러지는 폴리에스테르 합성 과정 중 분자량이 규격에 미달한 저분자 형태의 올리고머이다. 이 배출물은 산업폐기물로 전량 소각 처리되어 자원의 손실뿐만 아니라 2차 대기오염 발생의 문제를 함께 내포하고 있다. 그림 2에서 보여주는 바와 같이 단순 물질재활용이 어려운 여러 가지 다양한 폴리에스테르 폐기물(필름, 섬유, 수지, 용기 등)의 발생량이 지속적으로 증가하고 있으며 이에 따라 이를 처리할 수 있는 화학적 재활용기술 개발의 필요성이 부각되고 있다.

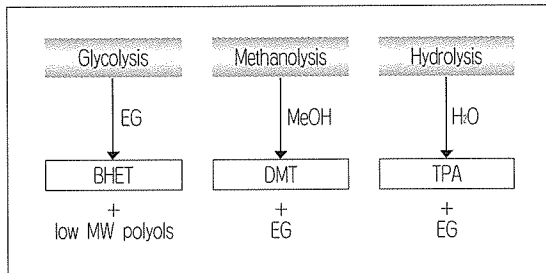
(그림 2) 여러 가지 폴리에스테르 폐기물



(그림 3) 주요 화학적 해중합 간의 관계

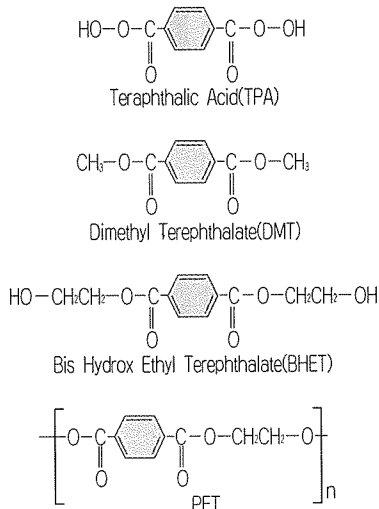


(그림 4) PET의 주요 해중합 개략도



DMT : dimethyl terephthalate  
 TPA : terephthalic acid  
 BHET : bis-(hydroxyethyl) terephthalate  
 EG : ethylene glycol  
 MeOH : methanol

(그림 5) PET의 해중합에 의해 얻어지는 화합물의 구조



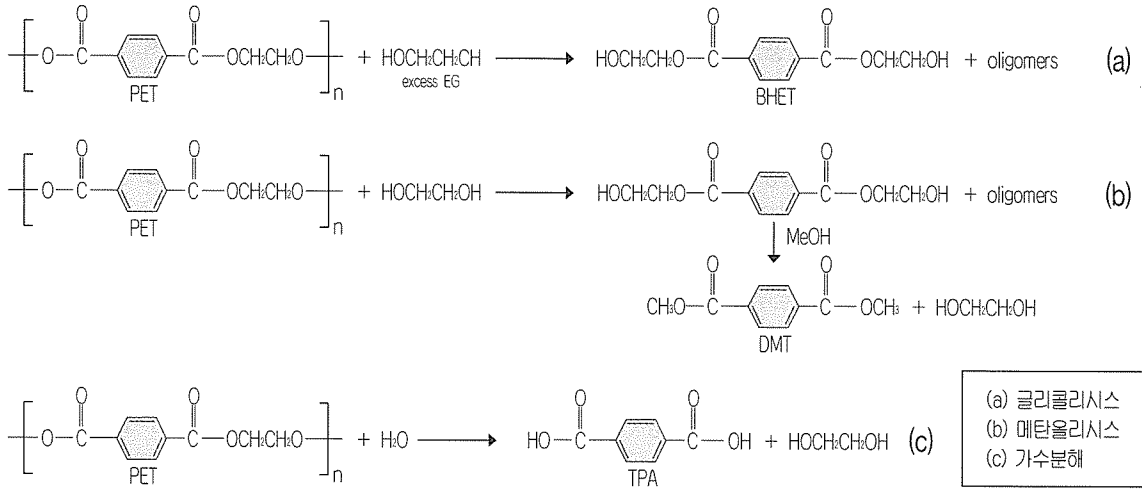
## 2. 화학적 재활용 기술

PET는 용기와 섬유직물에 사용되어지는 응축된 폴리머로 화학적 재활용이 비교적 용이한 고분자이다. 화학적 재활용 시 단독 회수가 쉽고 순도는 거의 100%에 달하며, 연소 시 낮은 발열값을 가진다. 여러 가지 PET의 화학적 분해 방법이 폴리에스테르 제조의 모노머(단량체)로 사용될 수 있는 TPA, DMT와 BHET를 생산하기 위해 개발되었다. 그러나 어떤 경우에는 PET 화학적 분해의 최종제품이 폴리올 혼합물인 경우도 있다. 이 물질은 불포화 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리이소시아네이트 등의 다른 고분자 물질을 제조하는 데 사용된다.

PET를 분해하여 단량체로 만드는 화학적 재활용 방법 중에서 특히 용매를 가하여 PET 고분자 사슬을 끊어 단량체로 만드는 가용매 반응은 관심을 크게 불러일으킨다. 메탄올리시스(methanolysis), 가수분해(hydrolysis), 글리콜리시스(glycolysis), 암모노리시스, 아미노리시스 등이 해당된다. 그림 3에 주요 화학적 해중합 방법들 간의 관계를 나타내었다.

그림 4, 5, 6에 각각 해중합 개략도, 해중합으로 얻어지는 결과물의 화학구조식, 해중합 반응식을 나타내었다.

(그림 6) PET 화학적 해중합



각각의 공정은 모두 장단점을 갖고 있다. 알콜리시스의 종류인 메탄올리시스와 글리콜리시스는 비교적 안정적인 온도와 압력 하에서 해중합이 이루어지고 매우 순수한 단량체들을 얻을 수 있다. 그러나 PET의 분해 속도가 매우 느려서 반응시간을 줄이기 위해서는 아연 아세테이트와 같은 촉매를 사용해야 한다. 초임계수를 이용한 가수분해는 촉매 없이 매우 높은 반응속도를 가지므로 높은 관심을 끄는 방법이지만 반응 조건이 673K, 30MPa의 고온, 고압 조건에서 이루어지고 생성된 ethylene glycol은 초임계수에 생성된 terephthalic acid로 인한 산분해에 의해서 소멸되는 단점이 있다. 각각의 경우에 대해 자세히 살펴보면 다음과 같다.

### 가. 메탄올리시스

PET 메탄올리시스는 180~280°C의 고온과 20~40 기압의 고압에서 PET에 메탄올을 가한 분해를 통해 dimethyl terephthalate(DMT)와 ethylene glycol(EG)과 같은 PET 합성을 위한 원료를 얻는 방법이다. 그림 5(b)에 나타낸 바와 같이 메탄올리시스 반응에서 고분자 분해는 EG의 방출로 일어난다. 이 반응은 보통 전형적인 에스테르 변환 촉매에 의해 이루어지고 이러한 촉매로서 아연 아세테이트가 가장 폭넓게 사용되어지고 있으며, 마그네슘 아세테이트, 코발트 아세테이트, 이

산화납 등이 사용될 수 있다. 얻어진 DMT는 냉각, 결정화한 다음 원심분리에 의해 이전 반응 혼합물에 침전시킨다. 분리된 순수한 DMT는 새 DMT와 함께 PET 중합공정의 출발물질로 재활용될 수 있다. 이 때 얻어지는 DMT는 PET 글리콜리시스에 의해 얻어진 단량체인 BHET와 비교하여 물리적으로 훨씬 고순도의 제품을 얻을 수 있다.

메탄올리시스는 회분식과 연속식 공정 모두 가능하다. 메탄올리시스의 회분식 방법에는 고압 반응기, 재결정 공정, 원심분리 공정과 얻어진 DMT의 증류와 용융을 위한 장치가 필요하다. 폐 PET는 265~285°C에서 용융된 후 탱크 안에 액체 상태로 모여진 다음 반응기로 공급된다. 190~210°C의 반응온도에서 가열된 메탄올은 먼저 혼합기와 함께 설치된 고압 반응기에 주입된다. 초기 반응기 안에서 반응물의 평균 체류시간은 7~13분이고 반응 진행률은 70~90%이다. 반응 흐름은 매우 낮은 온도에서 두 번째 가압용기 밑으로 들어가서 반응기보다 위쪽에 있는 출구 쪽으로 느리게 이동한다. 바닥에 있는 반응 혼합물보다 더 높은 밀도를 가진 불순물은 제거될 수 있다. 반응 흐름은 이때부터 두 번째 가압 용기에 남게 되고 압력은 0.3MPa 감소하게 된다. 이때 혼합기에 직접 투입되고 100°C에서 냉각된다. 훨씬 더 압력이 감소하고 냉각된 후 DMT는 침전되고 정

제된다. 연속식 방법은 더 많은 복잡한 장비들을 필요로 하나, 중요한 문제 중 하나는 고체 폐 PET를 고압의 메탄올리시스 반응기에 연속적으로 공급하기가 어렵다는 점이다. 이러한 이유에서 메탄올리시스는 주로 회분식에서 행해진다.

Estman Kodak Co.는 해중합 반응기와 정류탑, 분해장치로 구성되어 있는 3단계 설치로 PET 메탄올리시스 공정을 구성하였다. 폴리에스테르의 흐름은 분해장치로 직접 연결되어 있고, 반응기로부터 용융된 고분자와의 혼합에 의하여 폴리에스테르의 사슬길이는 감소된다. 그리고 폴리에스테르는 과열된 메탄올에 의해 반응기 안에서 해중합된다. 해중합된 생성물은 정류공정으로부터 단량체 성분을 포함한 기상과 올리고머로 된 액상으로 분리된다. 에스테르와 알코올이 기체로 반응기에서 배출되기 때문에 종래의 액상 메탄올리시스에 비해 보다 오염된 PET를 처리할 수 있다.

메탄올리시스 공정의 장점은 BHET에 비해 정제하기 쉽고, 글리콜리시스에 비해 저급의 PET도 처리할 수 있다는 점이다. 또한 음료 PET 용기로부터 얻어진 DMT는 virgin DMT와 같은 품질을 갖으며 에틸렌글리콜과 메탄올은 분리하기 쉬우며 녹색 PET 용기도 재활용이 가능하다는 장점이 있다. 원료화 비용이 글리콜리시스에 비해 많이 드나, 오염된 PET도 사용 가능하기 때문에 비교적 낮은 원료 가격으로 높은 원료화 비용을 상쇄시킬 수 있다.

#### 나. 글리콜리시스

글리콜리시스는 PET 분해 방법 중 가장 간단하고 오래된 방법으로 폐 PET의 화학공정에서 중요하다. PET의 글리콜리시스 공정은 30년 전에 특허를 받아 상업적 규모로 폭넓게 이용되었다. 글리콜리시스는 180~240℃의 온도와 적당한 압력 하에 BHET의 생성을 촉진시켜주는 과량의 글리콜(보통 EG)을 사용하는 방법이다. 이 단량체는 새로운 PET 고분자 제품으로 사용되기 전에 물리적인 오염물질을 제거하기 위해 용융여과(melt filtration)에 의해 정제되어야 하며 활성탄을 이용하여 색상 문제를 일으키는 불순물 및 산화분해 촉진제들을 제거한다.

글리콜리시스 공정은 보통 아연이나 리튬 아세테이트 촉매의 존재 하에 이루어지고 초기의 폐 PET의 색상이 제거되지 않는다. PET 글리콜리시스의 메커니즘은 먼저 고분자로의 글리콜의 확산, 확산속도의 증가에 따른 고분자의 팽창, 에스테르 결합을 가진 글리콜의 반응으로 이루어진다. 반응속도는 고분자의 표면적에 비례하기 때문에 초기 폐 PET는 분쇄에 의해 작은 크기의 입자로 만들어야 한다.

Baliga와 Wong은 EG를 사용한 공정에서 촉매의 효과에 대해 조사하였다. 이 연구는 교환반응에서 주로 사용되는 아연, 납, 코발트, 망간 아세테이트와 같은 금속촉매를 사용하고 과량의 EG(EG/PET=1.3 무게비)를 이용하여 190℃에서 수행하였다. 촉매를 사용하지 않은 경우 원하는 PET의 양이 반응 8시간 후에 얻어졌다. 반응에 있어서 적당한 촉매의 존재는 적당한 시간 내에 분해를 촉진시키는 매우 중요한 인자가 됨을 보여준다. 촉매를 사용한 경우 BHET의 혼합물에 의해 글리콜리시스된 생산물이 형성되어지고 몇 개의 올리고머들은 촉매와 같이 변화되지 않았다. 금속 아세테이트는 다음의 순서로 분해의 초기속도에 영향을 주었다.



글리콜리시스는 종래의 PET 제조공정에 쉽게 통합시켜 virgin BHET와 섞어서 PET 제조 원료로 쓸 수 있다. 그러나 오염의 위험성이 크기 때문에 재생 BHET의 품질을 유지하기 위해서는 많은 주의를 요한다. 또한 BHET는 분리 정제가 어렵다는 점도 단점으로 지적될 수 있다.

#### 다. 가수분해(Hydrolysis)

폐 PET 화학적 재활용의 다음 방법은 TPA와 EG로 가수분해하는 것이다. 이 방법에 대한 관심의 증가는 생성된 EG와 TPA로부터 직접 PET를 합성할 수 있다는 점과 관련이 있다. 가수분해의 장점은 40wt% 이상의 오염된 PET를 처리할 수 있다는 점이다. 단점으로는 반응속도가 느리며, 낮은 용해도 및 낮은 증기압으로 인해 반응물로부터 TPA를 정제하는 것이 어렵다는 점이며

따라서 PET 합성에 필요한 순도의 TPA를 얻기 위해서는 다수의 재결정이 이루어져야 한다. 다수의 재결정은 기술적으로 가능하나 이로 인해 원료화 비용이 증대된다. 이들 가수분해 공정은 (1) 산성 가수분해, (2) 알칼리성 가수분해, (3) 중성 가수분해로 대별할 수 있다.

#### (1) 산성 가수분해

산성 가수분해를 위해 농축된 황산이 이용된다. 먼저 페 PET를 85~90℃, 60~93℃ 또는 실온에서 황산과 혼합시킨다. TPA와 EG로의 PET 분해와 결과물로 유성의 점성액이 얻어진다. TPA를 중성화시키고 pH를 7.5~8로 올리기 위해 수산화나트륨 용액을 첨가한다. 얻어진 용액은 어두운 색을 띠고 물, sodium sulfate, EG에 녹는 나트륨염 형태의 TPA를 포함한다. 소량의 불용성 불순물과 수산화나트륨은 여과를 통하여 분리한다. 이온교환 컬럼을 사용하는 여과에 의해 착색의 제거도 가능하다. 그 다음 TPA를 재침전시키기 위해 용액을 산성화한다. 여과 후 물로 세척하고 건조하면 순도 99% 이상의 TPA가 얻어진다. 이 공정의 단점은 많은 양의 농축 황산을 순환시켜야 하고 황산을 포함한 EG의 정제로 인해 원료화 비용이 매우 높다는 점이다.

#### (2) 알칼리성 가수분해

알칼리성 가수분해는 4~20wt% 수산화나트륨 수용액을 사용한다. 반응은 느리게 진행되므로 해리상수  $K > 10^{-5}$  이상인 아민이 공정을 가속화시키는 데 이용될 수 있다. 압력 1.4~2MPa, 온도 210~250℃에서 3~5시간 반응을 실행한다. 이 과정을 거쳐 에탄디올과 열에 안정한 염(disodium terephthalate)이 얻어진다. 이 혼합물을 340℃로 가열하여 증발 및 증류를 통하여 에탄디올을 분리해낸다. 이 공정의 주 장점은 자기테이프나 X-레이 필름 같은 오염된 PET를 처리할 수 있다는 점이다. 공정이 비교적 단순하고 고압용기가 필요치 않고 단지 로터리킬른, 응축기, 원심분리기 등이 사용된다.

#### (3) 중성 가수분해

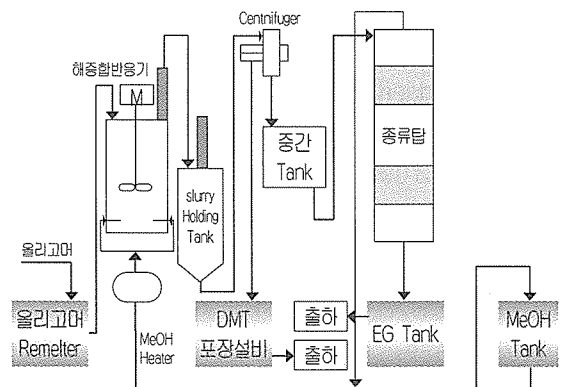
중성 가수분해는 물 또는 스팀을 사용하여 고압 반응기에서 온도 200~300℃, 압력 1~4MPa 하에 해중합이 진행된다. PET 증량에 대한 물의 질량비는 1:2~1:12이다. 중성 가수분해 방법은 산성이나 알칼리

가수분해와 달리 처리하기 힘든 상당량의 무기염이 형성되지 않고 농축된 산과 알칼리의 사용으로 인한 장치의 부식도 발생하지 않는다. 단점은 고분자에 나타나는 모든 기계적 불순물이 TPA에 남아 있다는 점이다. 생성물의 순도는 산이나 알칼리 가수분해 생성물의 순도보다 낮고 훨씬 더 복잡한 세정 공정이 필요하다.

### 3. 페폴리에스테르 화학적 재활용 기술개발 사례

충남대와 (주)에스켄은 메탄올리시스 공정을 기반으로 하는 페폴리에스테르 재활용 공정을 개발하였다. 앞서 살펴본 바와 같이 메탄올리시스 공정은 고압에서 일어난다. 반응속도와 반응 수율이 좋기 때문에 고압에 적합한 회분식으로 대부분 이루어져 있다. 그러나 회분식은 조업의 안정성, 제품의 생산성, 에너지 소모량 면에서 많은 단점을 가지고 있다. 개발된 공정은 연속식, 상압공정으로서 다음과 같은 장점을 갖고 있으며 공정의 개선을 위한 후속 연구가 현재 진행되고 있다. 과열 메탄올의 사용은 반응에 필요한 에너지를 메탄올을 통하여 공급할 수 있어 같은 크기의 반응기로 높은 전환율을 갖도록 하여 준다. 또한 반응생성물을 상부로 배출하므로 반응생성물이 기체의 형태로 배출되지 않아 촉매 그리고 올리고머가 기상으로 배출되지 않으므로 촉매 유실의 염려가 없고, 올리고머 분리를 위한 별도의 장치가 필요 없으며, 소량의 촉매만을 보충하면 된다.

(그림 7) 상압 메탄올리시스 공정 (충남대/(주)에스켄)



개발된 공정의 개략도를 그림 7에 나타내었다. 고체 상태인 폐 PET를 180~200℃로 유지된 올리고머 용융조에서 액체상태로 만든다.

용융된 폐 PET를 해중합 반응기에 공급하고 해중합 반응기는 온도를 250~260℃로 유지하고 반응기 내에서 용융된 페슬리지와 과열된 메탄올 간의 접촉에 의해 DMT(Dimethyl terephthalate)와 EG(Ethylene glycol)가 생성된다. 해중합 반응기에서 생성된 DMT와 EG는 미반응 메탄올 증기와 함께 Slurry holding tank로 이송된다. 메탄올 증기는 Slurry holding tank의 상부에 장착된 응축기에 의해 60℃ 이하로 냉각된다.

Holding tank에서는 메탄올과 EG가 액체상태이고 DMT가 고체상태인 DMT 슬러리로 존재하게 된다. 이 DMT 슬러리는 고속 원심분리기로 이송되어지고 이 원심분리기에서 액체성분인 메탄올, EG와 고체 성분인 DMT가 분리되게 된다.

한편 액체 성분인 메탄올과 EG는 증류탑에서 증류 분리되고 상부로 배출되는 메탄올은 다시 원료 메탄올과 함께 해중합 반응기로 들어가게 된다.

#### 4. 결론

깨끗하게 배출되는 음료수병 등 투명 PET 용기는 비교적 잘 수거되어 펠릿 또는 플레이크 상태로 재활용되고 있으나 타 플라스틱과 혼련되어 있거나 이물질 등으로 오염된 경우, 유색용기(colored bottle), 폐자기 필름류 및 올리고머 슬리지 등은 물질재활용이 불가하기 때문에 이를 처리하지 못하고 소각 또는 매립되고 있어 환경오염 및 자원이 순환되지 못하고 손실되는 큰 문제를 갖고 있다. 이에 대한 최선의 대안으로 화학적 재활용에 대한 기술개발의 필요성 및 관심이 증대되고 있다. 화학적 재활용은 PET 폐기물의 조성에 대해 높은 유연성을 가지고 있으며 불순물을 포함한 오염된 페폴리에스테르의 처리가 가능하다. 그러나 이 방법은 고도의 화학공학 기술을 기반으로 장치산업형 자본집약적이며 상대적으로 대량생산의 경우에만 산업적 경제성이 있다는 단점을 갖고 있다. 이와 같은 단점들을 타개하기 위해 현재 앞서 언급된 여러 가지 화학적 재활용 기술을 바탕으로 각 기술의 장점을 통합한 개량 공정의 개발을 비롯한 새로운 기술들이 지속적으로 연구되고 있어 화학적 재활용의 경쟁력이 증대되고 있다.

#### 참고문헌

1. Baliga, S., Wong, W. T., 'Polymerization of Poly(Ethylene Terephthalate) Recycled from Post-Consumer Soft-Drink Bottles', J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 27, 2071 (1989)
2. Naukokas, A. A., Ryan, K. M., US patent #5,051,528 (1991)
3. Jannaman, L. W., Jr., 'Regeneration of PET film via methanolysis', Proc. Globec'96, Davos, Switzerland (1996)
4. Paszun, D., T. Spychaz, 'Chemical Recycling of Poly (ethylene terephthalate)', Ind. Eng. Chem. Res. 36, 1373 (1997)
5. John Scheirs, 'Polymer Recycling: Science, Technology and Applications', John Wiley & Sons (1998)
6. Aquado, J., D. P. Serrano, 'Feedstock Recycling of Plastic Wastes', Royal Society of Chemistry (1999)
7. 한명완 등, '폴리에스터 폐자원으로부터 원료물질 회수공정 개발', 산업폐기물 재활용기술개발사업단 (2003)