

# 高分子 廢棄物의 資源化에 對한 考察

編 輯 部

## I. 序 言

플라스틱 工業의 發達は 人間社會에 文明의 利器를 提供하는 커다란 貢獻을 하여 왔으나 이제 그 結果 우리 人間은 또하나의 苦悶에 逢着하게 되었다. 都市生活에서 排出되는 플라스틱을 包含한 産業廢棄物의 處理問題는 처음에는 適當한 場所에서의 燒却 또는 埋立 등으로 對處하여 왔으나 廢棄物의 量的 急增으로 인하여 이의 處理에 使用되는 莫大한 人員과 經費는 且置하고라도 埋立地와 燒却場所의 選定이 곤란하게 되었고 燒却에 의한 惡臭 騒音과 廢가스, 廢水의 有害成分은 새로운 公害를 誘發하게 되었다.

한편 에너지 危機 또는 에너지戰爭이라는 이름으로 表現되는 世界的 에너지難을 解消하기 위해서도 이러한 廢棄物을 그냥 廢棄物로서 處理해버리는 것이 아니라 새로운 資源으로서 工業製品의 原料로서 利用하고자 하는 問題가 産業界의 커다란 念願으로 擡頭되었다 이러한 要望으로 인하여 世界各國의 産業界에서는 廢棄物을 單純히 處理하는 것에서 벗어나 資源으로서의 再利用에 關한 研究가 계속 推進되어 많은 技術이 開發되어 왔으나 國內企業에 利用되기는 아직도 異質의 인 要素가 많으므로 우리에게는 좀더 具體적인 技術習得과 그 將來性的의 展望이 要求된다 하겠다.

廢플라스틱의 資源化는 高分子 그대로 再利用하거나 또는 低分子化하여 利用하느냐의 두가지로 大別할 수 있는데 먼저 高分子의 熱分解에 의한 低分子化에 關하여 言及하고 高分子를 그대로 再利用하는 熔融再生프로세스를 說明한 뒤 고무廢棄物의 分解에 의한 有効利用을 論하고저 한다.

## II. 廢플라스틱의 回收에 關한 一般問題

### 1. 廢플라스틱 回收의 必要性

廢플라스틱의 回收가 切實한 問題로 擡頭된 根本的原因은 廢棄物 自體量의 急速한 增加로써 이는 收集 輸送 最終處理에 커다란 負擔을 주고 있다. 즉 廢棄物의 增加는 收集車의 臺數를 增加시켜 惡臭 交通混雜 등의 問題를 일으키고 埋立地의 確保難 燒却場所의 新設難 등의 어려움을 惹起시키게 되었다는 點이다.

또다른 한가지 理由는 廢棄物中 廢플라스틱의 比率이 表 1과 같이 增加하여 廢棄物의 處理問題는 플라스틱의 特性에 따라 決定하게 되었기 때문이다. 플라스틱은 埋立한다 해도 地盤이 軟弱하여 長期間 安定되지 않고 폴리鹽化 Vinyl은 加熱時에 分解해서 鹽化

表 1. 日本의 廢棄物 組成變化

主 要 組 成	66年	70年	72年
廢 紙 類	26.9%	31.3%	38.2%
廢 플라스틱類	5.4	10.3	7.3
廚 房 塵 芥 類	33.8	31.5	22.7
金 屬 類	2.6	2.7	4.1
유리·陶磁器類	4.9	5.7	7.1
쓰레기 處理量	254萬t	360萬t	452萬t
廢 플라스틱類	13.7	37.1	33.0

註 高分子 V 23, n. 262 p. 28.

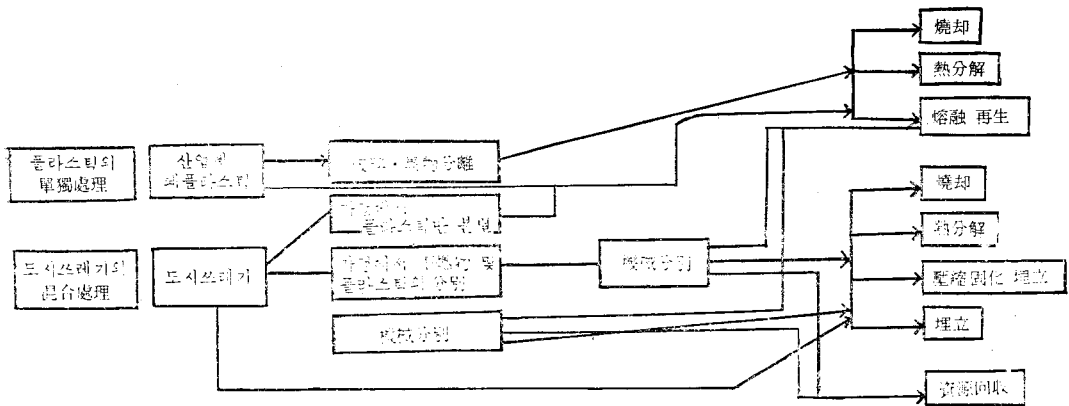


그림 1. 폐플라스틱의 處理體系

水素가스를 發生하여 大氣汚染의 問題를 일으키며 燒却時의 高熱量 때문에 燒却爐의 破損을 가져오게 하는 등 處理上 곤란한 點이 많아 플라스틱廢棄物의 증가는 廢棄物 處理問題를 더욱 複雜하게 만들었다.

이러한 理由에서도 에너지難의 克服을 위해서도 廢플라스틱의 回收 再利用이 重視되게 되었으며 產業界에서의 이 分野에 대한 研究도 當然하게 되었다.

## 2. 廢플라스틱의 處理體系와 問題點

廢棄物의 處理<sup>2)</sup>에 關해 現在 행하여지고 있는 技術開發에의 例는 그림 1로 表示되며 이것을 大別하면 收集과 輸送破碎 또는 分別 最終處理 廢플라스틱의 回收 再利用으로 나눌 수 있는데 이제 각 프로세스에 關한 說明과 그 問題點을 알아 보기로 한다.

### (1) 收集과 輸送

廢플라스틱의 形態는 加工工程에 따라 多樣하나 대개 比重이 0.1 또는 그 以下로 작아서 輸送費가 커지며 廣大한 貯藏所가 必要해 진다. 따라서 收集車에 破碎, 壓縮, 塔裝置 등을 갖추어 廢棄物의 부피를 적게함과 同時에 排出源과 再生工場에서 一括으로 集結시켜 收集하는 System을 研究함이 必要하다.

### (2) 破碎 및 分別

破碎 또는 分別의 技術開發은 一括收集된 廢棄物을 작게 부수어 그중에서 有用成分의 回收을 꾀하는 것인데 對象으로는 金屬을 생각하는 境遇가 많다.

磁性流體에 의한 分離는 磁性流體를 利用하여 金屬粉碎物의 比重에 따라 分離하는 方法인데 費用이 많이 들고 金屬以外의 適用은 困難하다. 各種 플라스틱의 低溫物性差에 着眼하여 破碎, 分離하는 超低溫 破碎技術이 開發되었는데 冷媒로서 LNG를 使用할 境遇의 安全性과 液體窒素의 費用問題가 따르게 된다. 이 밖에 水中에서 比重에 따라 有用物을 分離하는 方法이 있으나 廢水公害의 難點이 있다.

### (3) 異種플라스틱의 分別

異種의 플라스틱이 混合된 形態로 廢棄物이 排出될 境遇의 分別方法은 靜電氣法 比重液法 浮遊選鑛法 등이 있다.

### (4) 最終處理

最終處理<sup>2)</sup>의 技術開發은 燒却方式의 改良이 主이고 立地難을 解消하기 위한 問題 熱分解에 따른 氣와 油의 回收廢棄物의 種類에 따른 各種 爐의 組合使用 등의 構想이 있다. 熱分解 또는 燒却은 廢플라스틱의 處理에도 使用되는 方法이나 從來의 쓰레기燒却爐와 比較하면 에너지資源의 回收라는 特徵이 있다. 그러나 廢플라스틱의 燒却時에는 組成如何에 따라 大氣汚染 水質汚染 등의 問題가 있음은 이미 上述한 바이다.

### (5) 廢플라스틱의 回收 再利用

廢플라스틱의 處理回收技術에는 再成形으로 牧欄 建材 등에 利用하는 方法이 있다. 이때 플라스틱을 單獨으로 成形하거나 또는 모래와 같은 無機質을 混入하여 굳혀서 쓰는 方法등이 있으나 廚房塵芥類 廢紙類 등의 一般廢棄物과 混合되어 있을 때에는 이러한 方法은 쓸 수가 없고 熱分解 또는 燒却에 의할 수 밖에 없다. 結局 廢플라스틱의 分別收集이 되지 않으면 再成形에 의한 利用은 어렵게 된다. 따라서 生産—販賣—回收—廢棄를 통한 全體의인 觀點에서의 研究가 必要하게 된다. 最終處理와 回收 再利用에 關係되는 技術開發은 다음 章에서 다룬다.

## III. 廢플라스틱의 低分子化

高分子材料의 低分子化 技術은 食品工業 化學工業에 있어서 廣範圍하게 利用되어 왔으나 最近에 와서는 廢플라스틱의 處理를 위한 技術로 發展하여 注目을 끌고 있다. 廢플라스틱의 低分子化의 有効한 技術로서 熱分解와 光分解가 알려져 있는데 熱分解法에 對해서는 주

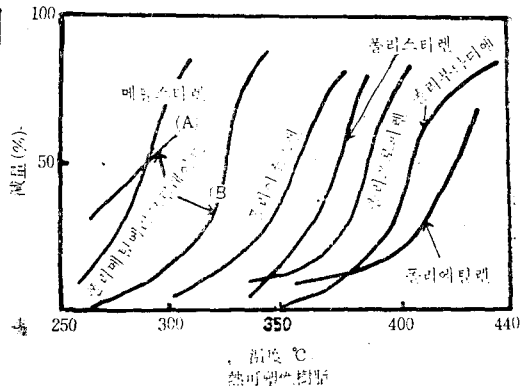
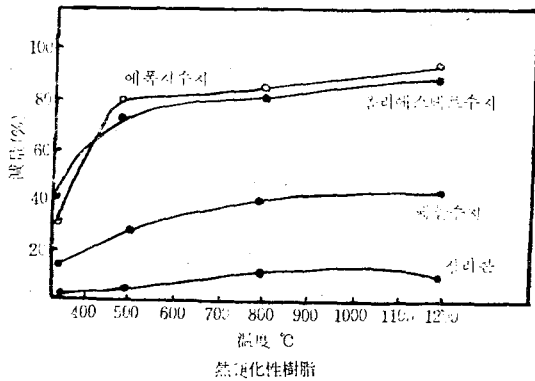


그림 2. 各種 플라스틱의 熱分解曲線

로 廢플라스틱을 安全하게 處理한다는 觀點에서 裝置 問題에 重點을 두고 技術開發이 活潑히 되어왔다. 現在에 와서는 回收하여 燃料油로 使用하려는 試圖가 進行되고 있으나 分解生成物의 品質 등 滿足할만한 段階은 아니다.

### 1. 高分子材料의 熱分解

一般的으로<sup>1)</sup> 高分子材料는 眞空 또는 不活性 雰圍 氣中 400°C 以上에서 加熱分解하여 低分子量의 왁스狀, 구리스狀, 液狀 및 가스狀物質을 生成한다. 高分子材料는 그 種類에 따라 그림 2와 같이 熱分解의 難易에 相當한 差異가 있으며 熱分解는 一般的으로 主鎖分裂과 側鎖分裂의 두가지로 大別 할 수 있는데 反應機構로서 그 差異를 알아 보기로 한다.

#### (1) 主鎖分裂

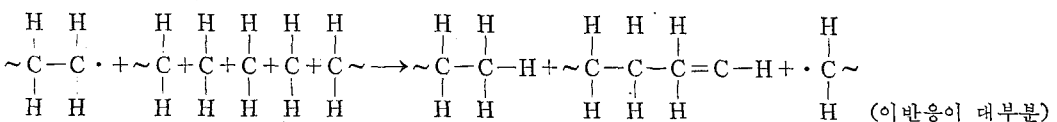
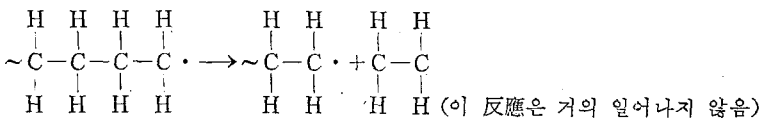
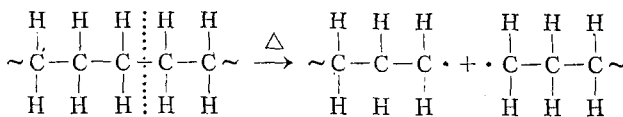
主鎖分裂은 高分子主鎖의 任意的 個所가 任意로 分裂하는 型과 鎖末端에서 單量體가 順次的으로 離脫되는 解重合의 型으로 分類된다. 前者의 例로는 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌을 들 수 있는데 가령 polyethylene을 熱分解하면 室溫에서 氣狀成分과 油狀 또는

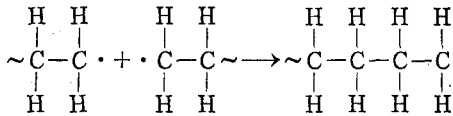
表 2. 各種 高分子材料의 熱分解에 의한 單量體收率

高分子材料	單量體收率 (揮發成分에 對한 %)		
	500°C	800°C	1200°C
Polyethylene	0.03	5.5	26.4
Polypropylene	0.4	17.9	15.8
Polyisobuthylene	36.5	69.0	13.0
Polystyrene	51.0	10.5	0.6
Polymethylmethacrylate	94.2	81.8	12.9
Polytetra fluoro ethylene	96.6	91.2	78.1
Poly- $\alpha$ -methyl styrene	100	88.5	37.7

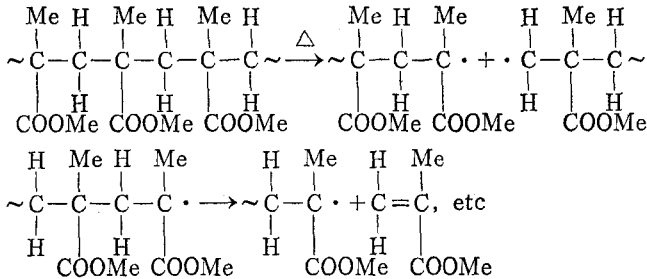
왁스狀 炭化水素混合物을 生成한다. 後者의 例로는 폴리메틸메타크릴레이트로서 熱分解에 의해 저극히 高收率의 單量體를 生成한다. 熱分解 生成物은 大部分 室溫에서 液體狀의 炭化水素混合物로서 스티렌單量體, 톨루엔 ethyl benzene, Benzene,  $\alpha$ -methyl styrene 등으로 되어있다. 表 2에 各種 高分子의 熱分解條件과 單量體收率間의 關係가 表示되었다. polyethylene과 polymethylmethacrylate의 이러한 熱分解舉動의 差異를

#### ① polyethylene의 境遇





② polymethylmethacrylate의 경우

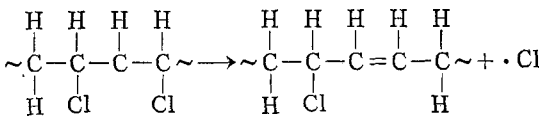
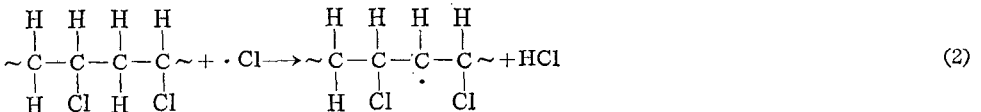
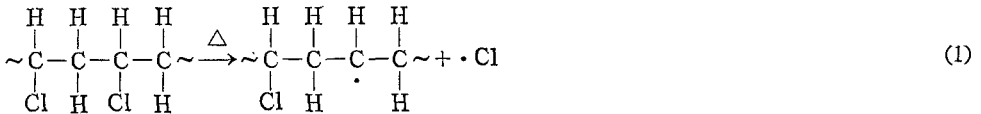


分解機構로 나타내면 다음과 같다.

(2) 側鎖分裂

이의 예로서는<sup>3)</sup> 폴리염화비닐加熱時的 脫HCl을 들

수가 있는데 염화비닐의 경우「熱分解生成物은 液狀成分外에 大量의 염화수소와 殘渣카본이 있다. 폴리염화비닐의 側鎖分裂機構는 다음과 같이 表示된다.



2. 高分子材料의 熱分解技術

現在 高分子材料의 熱分解技術의 開發은 廢棄플라스틱의 處理, 有効利用의 目的에서 活潑하게 進行되어 一部는 小規模이지만 實用化의 段階에 있다. 폴리프로필렌의 製造時 副産物로 生成되는 어택틱 폴리프로필렌을 熱分解하여 重質油의 回收를 한다거나 低壓法 polyethylene의 副産物인 低分子量의 polymer를 熱分解하여 家庭用燃料로 使用한다거나 하는 것이 그 예이다. 또한 發泡스티렌의 熱分解 폴리염화비닐을 포함한 都市系 廢플라스틱의 熱分解도 一部 實施되고 있다. 現在 開發되어 있는 熱分解 技術의 概要와 各各의 長短點은 다음과 같다.

(1) 熔融 polymer 乾留法

廢棄 polyethylene, polypropylene, polystyrene 등을 加熱하여 熔融 polymer로 한 後 이것을 熱媒體로 하여 폴리염화비닐 또는 熱硬化性樹脂를 還元性 雰圍氣下에서 400~500°C로 熱分解하여 이와 同時에 熔融 polymer自體를 熱分解시킨다. 이 경우 熱傳導率이 작아 熔融이 어려운 플라스틱을 熱媒體로 熔融시키면 쉽

게 熔融되며 技術的으로 容易하다는 長點이 있으나 폐플라스틱의 熱傳導率이 나쁘기 때문에 加熱設備과 分解爐가 커야하며 傳熱面의 코크크화와 플라스틱의 熔融量이 커서 始動과 緊急停止가 複雜하다는 短點도 있다.

(2) 二段熱分解法(마이크로波熔融스크류式熱分解法)

粉碎乾燥된 폐플라스틱을 熔融爐에 넣은 後 마이크로波에 의한 内部加熱 및 外部加熱을 併用하여 熔融시키는데 이때 分解爐에서 生成되는 카본殘渣를 플라스틱의 約 10% 程度 混合하여 마이크로波의 效率을 높이고 있는 것이 特長이다. 다음에 스크류 콘베어式의 分解爐에서 減壓下 熱分解시킨다. 이 방법은 熔融이 容易하며 스크류에 의하여 傳熱이 均一하므로 分解速度가 큰것이 利點이나 플라스틱의 熔融量이 많아 始動과 緊急停止가 複雜하다.

(3) 스크류式 熱分解法

폐플라스틱이 스크류에 의해 熔融되고 分解된다. 이 경우 플라스틱을 熔融시킬 必要가 없고 스크류에 의해 均一하며 分解速度가 큰것이 長點이다.

(4) 파이프스틸式 熱分解法

重質油를 媒體로 使用하는 方法으로서 페플라스틱을 管狀爐에 보낸 後 媒體油에 의해 均等加熱 分解시킨다. 다음에 分離層으로 分解生成物과 媒體油를 보내어 分離시켜 媒體油는 再使用한다. 이 方法은 加熱이 均一하여 油의 回收率이 높고 分解條件의 調節이 容易하다는 長點이 있다.

(5) 流動屬式 熱分解法

破碎된 페플라스틱은 스크립터에서 分解로 供給되며 分解爐는 下部에서 부터 送入된 空氣에 의해 硯砂 流動屬으로 되어 있어 여기에서 廢플라스틱의 一部가 燃焼되고 이 熱에 의해 나머지가 分解된다.

이 方法은 熔融할 必要가 없고 分解速度와 熱效率이 크며 플라스틱 熔融物이 거의 없어 始動과 停止가 簡單하고 大型化가 容易하지만 分解生成物은 酸素含有物을 包含하므로 溜分을 어느 程度에서 分解中止시킬 必要가 있다.

(6) 接觸式 熱分解法

破碎된 廢플라스틱을 加熱器를 經由하여 觸媒가 充填된 反應管에 보낸후 420~460°C에서 接觸分解시킨다. 이 境遇 分解溫度가 낮아 2코오크가 적고 가스生成量도 적으나 加熱設備가 크고 플라스틱의 熔融量이 많아 始動과 緊急停止가 複雜하고 폴리염화비닐, 熱硬化性 樹脂의 處理는 困難하다는 缺點이 있다.

以上에서 熱分解法을 說明하였으나 이 方法은 完成된 技術이라고는 할 수 없다. 즉 現在의 技術로 回收된 油는 石油와 燃料面에서 比較하면 黃含有率이 낮다는 利點을 除하고는 二重結合이 대단히 많고 品質이 低質이고 價格도 비싸다는 缺點이 있다. 이러한 現狀에서 廢棄物을 再生하여 製品化하였다 해도 赤字를 면할 수 없고 赤字幅의 大小에 의해 處理設備의 優劣이 定해져 있는 段階이다.

3. 高分子材料의 低分子化의 將來

熱分解에 의한 低分子化는 現在의 技術開發의 方向이 어떠한 간에 廢플라스틱을 處理하는데 主目的이 있는데 熱分解生成物의 品質에 關係서는 未解決點이 대단히 많다. 現在의 熱分解技術은 燃料油의 回收를 目的으로 하는 것이 大部分인데 가솔린溜分 같은 것은 二重結合이 대단히 많아 水添加精製라도 하지 않으면 低品質이 되게 된다. 今後에는 熱分解物을 어떻게 하여 값싸고 高品質로 얻을 수 있는가 하는 點이 研究開發의 焦點인데 벌써 이러한 方向으로 研究되고 있어 工業化技術이 確立될 날도 멀지는 않다고 期待된다.

IV. 熔融再生 프로세스

熱分解에 의한 低分子化로 再利用하는 것과 明確히 區別하기 위하여 熔融再生이라는 말을 使用했으나 本來는 그림 3의 再生加工 全般을 意味하며 熔融再生은 그 典型的인 方法이다.

主要 프로세스인 熔融再生은 押出加工과 壓縮加工으로 大別된다. 押出加工은 一般的으로 金型費가 싸고 大型肉厚成形이 可能하나 注入冷却에 時間을 要한다. 그러나 押出加工에서는 再生펠리트의 製造가 可能하므로 특히 單純再生의 境遇 以前부터 行해져 왔다. 複合再生에서는 펠리트로 하지 않고 成形品을 만드는 것이 보통이고 壓縮加工의 境遇 모래 같은 無機質의 大量配合이 可能하다. 熔融·溶解·粉碎 再生技術의 開發實用化 例를 表 3에 의하여 說明하였으나 다음에는 複合再生을 中心으로 한 이들 再生法에 의한 製品의 用途를 알아 보기로 한다. 이들 製品은 其의 外觀, 物性, 價格 등을 考慮하여 既存製品과의 競合을 檢討하면 自

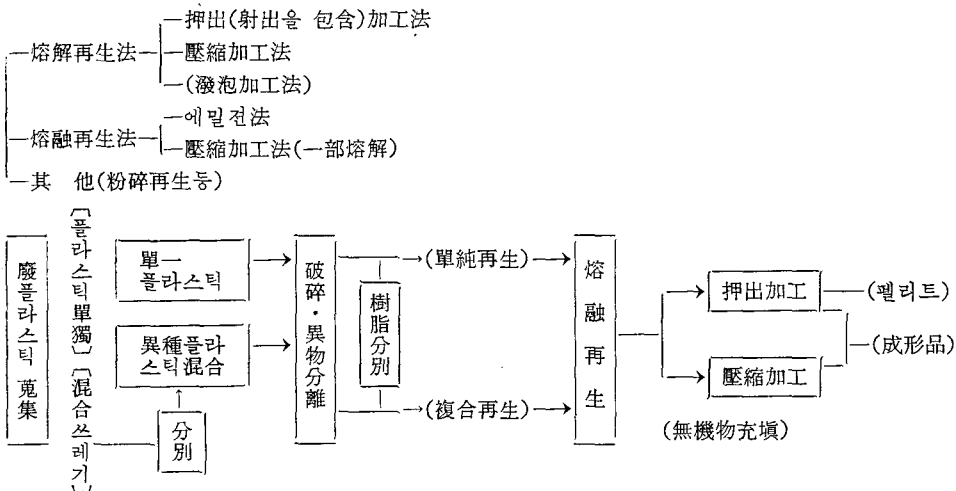


그림 3. 熔融 再生 프로세스

表 3.

方法	處理對象	製造業體	處理法	能力	實用化狀況
熔融再生	都市系廢플라스틱	日本製鐵所 三菱重工 氣工社	水洗—熔融 水洗—比重分別—熔融 未水洗—骨材와 混合熔融	500kg/H " "	試驗플랜트 稼動中 75kg/H의 파일르트 plant 稼動. 以上 產業系 廢플라스틱 處理도 可能
	産業系廢플라스틱	三菱油化 新潟鐵工 大隈鑄造 (PAO-프로세스)	熔融—押出 熔融—押出(슬러지併用) 加熱砂를 混合하여 플라스틱 碎石製作	" " 1,200 kg/H	三個社에서 稼動中 10T/日(슬러지含有)의 plant 完成 人工碎石으로 道路鋪裝試驗中
溶解再生	PS系 廢플라스틱	日 瀝 化 學	에멀젼화		道路鋪裝用乳劑
	産 廢	日本復元化學	廢油에 一部溶解		슬러지를 同時處理
粉碎 및 기타	發泡폴리스티렌	積水化成成品工業(株)	① 시멘트+破碎PS→블록화 ② 粉碎→土壤改良劑		工場新設稼動中

熔融·熔解·粉碎再生技術의 開發 實用化例(日本)

表 4. 主要再生品 一覽(1973. 6月 日本)

分類	製造業體	處理樹脂의 種類	主要再生品
稼動中	東洋 Chemical Co.	PE, PP, PS	杭·板
	高分子化成	"	" 棒—펠리트
	福岡 Poly化成	"	" Pipe
	日本 樹脂化學	農業用 비닐	Sandle 靴
	岡山縣플라스틱處理센터	P.P.	再生 펠리트
	播磨樹脂加工協同組合	PP, PE, PS, ABS	棒·杭 U字溝
	積水化成成品工業	發泡스티롤	土壤改良劑, 建材
	大洋興業	PE, PP, PS,	建設資材
宏城産業	"	杭·컨테이너	
建設中	日本合成化學工業	PE, P.P.	" 板. 牧 柵
	三重縣樹脂開發協同	" "	棒. 杭
計劃中	近藤 商店	PE, PP, PS	杭. 板. 牧 柵
	日合아세틸렌	"	" " 棒
	常盤 商事	"	" " 牧 柵
	永和 建設	"	土木資材
	郡馬縣經濟聯	農業用비닐 polymer	再生펠리트

然的으로 製品의 用途範圍가 定해 지는데 U字溝, 土留板 杭土管代替등 道路鋪裝用 資材, 路盤安定劑등의 土木用 資材가 있고 農業 牧畜 園藝 水産資材用으로 農業用 支柱杭 樹木의 支柱등이 있으며 工業用 資材로는 펠리트 製鐵用 枕木 컨테이너등이 있다. 이들 主要 再生品을 들면 表 4와 같다.

다음에 이들 廢플라스틱의 熔融再生에 對한 問題點과 그 對策을 알아보기로 한다.

現在의 再生處理業者의 分布는 多分히 自然發生的要素를 가지고 있으며 地域的으로는 廢플라스틱의 收集이 困難한 狀態이다. 이러한 理由에서 排出과 再生을 總括的으로 考慮하여야 하며 再生處理業者의 認定制度

를 組織化하는 方策이 必要하다 하겠다. 또한 熔融再生技術面에서 보면 全體의인 技術은 確立되었다고 보이나 周邊技術 특히 異物이나 不純物의 處理問題는 아직도 많은 考慮를 必하고 있다.

### V. 고무廢棄物의 分解에 의한 有効利用

世界經濟의 高度成長에 따른 自動車工業의 飛躍的인 發展은 每年 타이어 生産에 눈부신 伸張을 하여 왔다. 이러한 고무工業의 伸張으로 因하여 使用하고난 고무製品 廢타이어의 廢棄가 증가 되어 고무製品을 品

表 5. 廢타이어의 發生量 및 豫想量

	1972年	1973年	1974年	1975年
트럭 및 버스용	2,150.0	2,230	2,300	2,350
小型트럭용	4,600.0	4,720	4,790	4,850
輕트럭용	2,860.0	2,680	2,500	2,320
트럭小計	9,610.0	9,630	9,590	9,520
승용차용	11,850.0	13,500	15,120	16,500
경승용차용	1,700.0	1,750	1,780	1,700
승용차용小計	13,550.0	15,250	16,900	18,200
건설차량용	72.0	79	86	93
산업차량용	320.0	350	385	415
二輪車용	1,100.0	1,000	900	850
運搬車용	2,474.0	2,328	2,202	2,066
합計	27,126.0	28,647	30,063	31,144
폐차시 발생하는 폐타이어 수 합計	9,287.9	10,731.0	11,737.2	13,417.0
總合計數	36,413.9	39,378.0	41,800.2	44,615.0
(交換時發生) 고무量	161,264톤	171,166톤	180,150톤	187,182톤
(廢車時發生) 고무量	60,780"	70,224"	76,808"	88,157"
總합계 고무量	220,044"	241,390"	256,958"	275,339"
製品重量換算	440,088"	482,780"	513,916"	550,678"

種別로 보면 60% 以上이 타이어 튜브로서 고무廢棄物 가운데 타이어의 量이 相當히 많은 比重을 차지하고있다. 日本의 경우 廢타이어의 發生量은 表 5와 같다.

廢타이어 以外에도 生産工程上의 廢棄物과 日常生活用 고무製品의 폐기물이 있으며 플라스틱包裝材料가 家庭에서 廢棄物로 排出되는 量도 대단히 많다.

한편 石油를 中心으로 하는 國際的 에너지 情勢는 그 資源確保가 深刻하므로 原油資源이 없는 우리나라에서는 石油消費量의 年次的인 증가에 따라 安定確保를 위한 對策이 시급해 지고 있다. 따라서 合成고무의 廢物再利 用은 이러한 어려움을 解決할 좋은 方案이라고 보여진다.

廢棄 고무의 資源으로서의 再利 用은 여러 面으로 考慮되고 있으나 熱分解에 따른 生成物의 再利 用을 說明하기로 한다.

### 1. 生고무의 熱分解

生고무는 二次元 構造의 分子이므로 加熱하면 軟化流動한다. 이것을 空氣中에서 行하면 고무의 種類에 따라 速度는 다르나 酸化分解가 進行되며 空氣를 막고 溫度를 上昇시키면 고무分子의 熱的 構造가 崩壞되어 작은 分子로 切斷되는데 그림 4에 原料고무의 加熱安定性의 差異가 比較되어 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 고무의 種類에 따라 重量減少의 開始點 熱

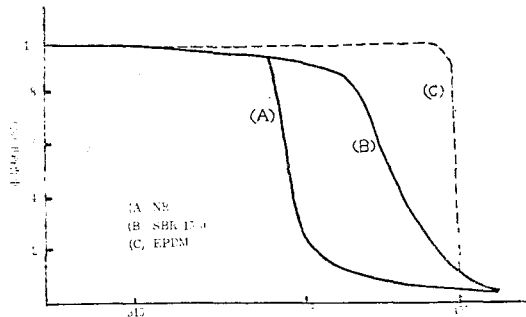


그림 4. 고무의 熱安定性

分解溫度 分解速度가 相異하다.

다음으로 生고무資源의 다른 用途로의 變換技術을 考察해 보면

#### ① 生고무의 油化

生고무 → 單獨分解 → 油

(炭化水素 92.9%) 250~450°C

主留分留出溫度 300~350°C

主留分收量 80~90%

主成分 C<sub>10</sub>~C<sub>15</sub>

② 생고무 乾留油의 接觸分解

生고무→乾留→油→接觸分解→芳香族油(活性白土)  
200°C留分 芳香族 50~60%

③ 생고무의 分解重合에 의한 潤滑油의 製造

生고무→乾留→縮合重合→蒸溜分離→潤滑油  
└→溶劑(近沸點部)←┘

④ 생고무의 加鹼화

生고무→高壓水溶解重合→分解油 加鹼된  
(니켈+산성白土)

2. 加黃고무의 熱分解

고무製品인 加黃고무<sup>9)</sup>는 架橋構造를 가지고 있으므로 생고무와 같이 簡單한 加熱로 軟化 熔融되는 일 없다. 따라서 架橋構造의 破壞와 主鎖分子의 切斷을 同時에 생각하여야 하며 一般의 分解方法은 熱分解, 산화분해, 化學的 分解, 光分解, 放射線分解, 超音波分解, 機械的 分解, 미생물분해 등이 있는데 分解效率와 經濟性으로 보아 열분해가 가장 容易하다.

3. 고무폐기물의 熱分解

고무廢棄物의 熱分解는 目的과 種類에 따라 여러 方法이 研究되어 있으나 여기서는 二個社의 成物의 工程을 論하고저 한다.

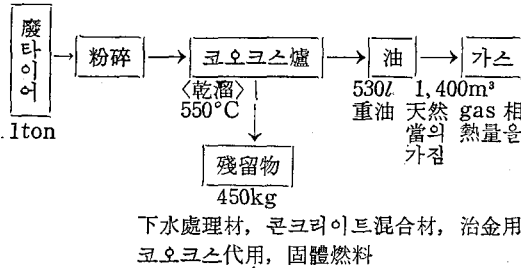


그림 5. BM. AGA의 處理工程

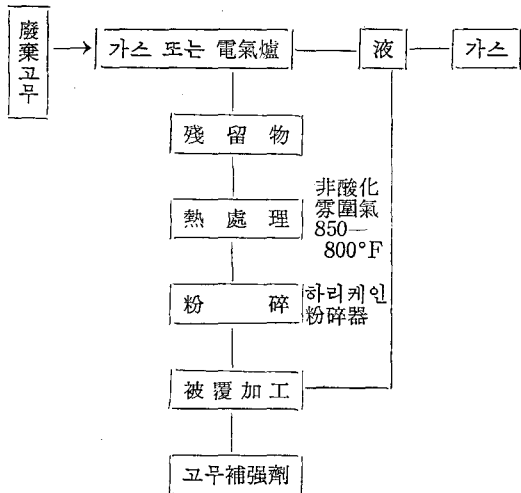


그림 6. Marathon Oil 社의 處理工程

表 7. 타이어의 分析

	PT-2	TT-1
成分分析(%)		
水分	0.5	0.8
揮發性物質	62.3	63.3
固形炭素	31.5	30.5
灰	5.7	5.4
元素分析(%)		
永素	7.1	7.4
炭素	83.2	83.2
窒素	0.3	0.3
酸素	2.5	2.6
黃	1.2	1.1
灰	5.7	5.4

註: PT(승용차) TT(트럭)

(1) 미국 BM. AGA의 處理工程

表 7로 分析된 타이어를 BM. AGA Pilot Plant에 의하여 廣範圍한 條件에서 熱分解시켰는데 이 方法은 고무廢棄物을 重油成分을 主體로 하는 燃料로 變換하는데 主目的이 있다. 이 Pilot Plant는 電氣爐 圓筒狀의 鐵製레토르트, 生成物回收用 凝縮機등으로 되어 있는데 레토르트는 電氣爐에 넣을 때 밀부분으로 原料를 45kg 넣은 후 熱分解爐에 들어 보내며 가스발생이 끝날때까지 加熱을 계속한다. 加熱時間은 分解溫度에 따라 다르나 보통 8~12時間이 걸리고 油狀成分은 分解溫度를 500°C로 했을 때 最高收量이 되며 가스成分은 900°C대이다. 이 處理의 工程圖는 그림 5이며 이 方法으로 얻은 熱分解生成物의 收量은 表 8과 같다.

(2) 미국 Marathon Oil社

이 工程에서는 고무廢棄物을 非酸化 霧圍氣의 170~430°C에서 平均粒子經 2.5μ以下, 最大粒子經 5μ以下로 粉碎하여 열분해하고 있다. 이 方法은 열분해 殘留物을 고무補強劑로 利用하는 것이 目的이며 製造工程은 그림 8과 같으며 非酸化霧圍氣로 하는 不活性氣體로는 水蒸氣, 질소, 탄산가스, 헬륨, 아르곤 등을 使用하며 非酸化性液體로는 加鹼된 分解油, 芳香族油, 파라핀油, 鑛油, 沸點 205°C以上の 熱分解油를 使用한다.

4. 熱分解生成物의 有効利用

(1) 熱分解 殘留物

熱分解 殘留物은 주로 廢棄物中の 無機成分에 富유되는데 고무製品은 카본블랙을 비롯하여 여러 無機充填劑를 配合하고 있어 熱分解 殘留物의 主成分을 차지하고 있다. 殘留量은 分解溫度, 分解環境등의 分解條件에 따라 若干의 差異가 있는데 가령 分解溫度가 높



表 8. 熱 分 解 生 成 物 的 收 量

試 驗 溫 度 °C	生成物의 收率(重量 %)							1톤當 生成物收量			
	殘留物	重質油	輕質油	水溶液	遊離 암모니아	가 스	合 計	殘留物 (파운드)	重質油 (G/A)	輕質油 (G/A)	가 스 ft <sup>3</sup>
PT-1 500	42.0	45.2	4.2	0.3	0.02	5.0	96.7	840	116.7	11.8	1,172
" -3 900	52.3	14.0	6.5	3.6	0.08	20.8	97.3	1,046	33.4	18.1	11,460
" -4 500~564	41.8	41.3	4.3	4.5	0.01	5.5	97.4	836	106.0	12.0	1,830
" -5 500	40.3	44.6	3.3	5.0	0.04	4.8	98.0	806	115.4	9.3	1,420
" -6 500~900	42.1	42.7	5.5	2.4	0.08	7.2	100.0	842	109.9	15.2	3,450
" -2 500	44.8	45.6	1.7	0.3	0.01	3.2	95.6	896	117.6	4.7	1,260
" -7 900	58.6	12.5	5.4	0.9	0.04	18.0	95.4	1,172	29.7	14.9	12,630
" -2 200~891	45.6	29.2	4.2	0.6	0.40	14.7	94.7	912	73.7	11.8	7,690
" -3 500	36.5	48.7	4.3	1.0	0.20	5.0	95.7	730	126.5	12.1	1,550
TT-1 500~926	44.6	42.7	2.9	0.2	0.05	7.8	98.0	892	110.1	8.1	5,150
TT-4 900	55.2	17.0	5.0	0.7	0.07	19.2	97.2	1,104	40.9	13.8	13,030
SBR 140~538	4.5	83.2	2.8	1.4	0.02	2.2	94.1	90	215.0	7.7	920

아지던 고무炭化水素가 카본블랙상에 炭化附着되어 殘留量이 增加하고 分解溫度가 極端의으로 낮으면 고무炭化水素가 타르狀으로 殘留된다. 또 酸化雰圍氣에서 分解하면 카본블랙이 酸化하여 가스化 減量될 可能性이 있다.

① 카본블랙으로서의 利用

고무炭化水素는 카본블랙原料로 使用하는 方法이 있는데 타이어와같이 카본블랙을 主成分으로 配合된 廢棄物은 다른 充填劑의 影響없이 熱分解殘留物로 카본블랙을 回收하는 일이 可能하다. 그러나 配合된 카본블랙을 變化되지 않은 狀態로 熱分解에 의하여 回收한다는 것은 많은 難點이 있는데 만일 카본블랙 表面에 炭素가 遊離附着하면 活性度가 減少하고 酸化하면 酸素含有基가 증가하여 補強性은 대단히 低下된다. 또한 熱分解溫度가 높아지면 카본블랙의 凝集塊가 생겨 分散不良이 되어 性能이 低下되고 아주 더러운 廢타이어를 使用할 경우 粘土의 混入에는 注意를 要한다.

② 活性炭으로서의 活用

열분해조건에 따라 殘留物이 小塊狀으로 回收되어 微粉化가 困難할 때는 카본블랙으로서의 使用은 不適當하게 되며 極度로 산화되면 殘留物은 木炭狀이 되어 活性炭의 성질에 近似하게 되는데 이것은 活性炭으로서의

利用이 可能하다. 즉 市販活性炭과 같이 效果的 吸着能을 가진 것은 아니나, 濾過材로서 補助的 使用은 可能할 것이다. 그러나 黃이 黃化亞鉛의 형태로 固定되어 있어서 황화수소의 발생등 二次公害에 關한 注意가 必要하다.

이밖에 熱分解 殘留物과 함께 열분해의 잔유물은 아스팔트添加劑 콘크리트混合劑 또는 炭素源으로서 코크스의 代用등을 생각할 수 있다.

(2) 油狀成分

油狀成分은 殘留物과 함께 熱分解의 主要 生成物로서 一般的으로 低溫에서 熱分解할수록 油狀成分이 많아지므로 收量을 올리기 위해서는 二次熱分解은 피하는 것이 좋다. 또한 觸媒의 使用에 따라 生成物의 低分子化를 防止하는 것도 한가지 方法인데 油狀成分의 收量은 고무의 種類에 따라 加熱되는 分子의 切斷樣式이 다르기 때문이다. 熱分解溫度에 따른 油狀成分의 組成差異는 表 9와 같다. 油狀成分은 分子量分布가 광범위하여 分別方法 및 後處理에 따라 定해지는데 500°C 程度에서 열분해하면 比較的 飽和炭化水素가 많고 900°C程度의 高溫에서 分解하면 Benzene, Toluene 등의 芳香族炭化水素가 많아진다. 또 生成直後 油狀成分은 多少 惡臭가 있으나 水蒸氣處理를 하든가 長期放

表 9. 熱分解溫度와 油狀成分(%)

分解溫度	殘留物	重油	輕油	液體	암모니아	가 스	合 計
500°C	42.0	45.2	4.2	0.3	0.02	5.0	96.7
500~900°C	42.1	42.7	5.5	2.4	0.08	7.2	100.0
999°C	52.3	14.0	6.5	3.6	0.08	20.8	97.3
145~538°C	24.5	58.2	2.8	1.4	0.02	2.2	94.1

表 10. 重油部分의 分析值

試驗 溫度	비 중 15.6°C	沸點範圍 °C (Vol%)					留出物 (Vol%)			中性油(%)			
		15.6°C	0~170	170~ 235	235~ 270	270~ 350	殘留物	酸	염기	中性油	올레핀	방향족	파라핀 나프텐
PT-1	500°C	0.930	18.0	14.8	9.2	18.4	39.6	1.6	2.2	56.6	15.5	51.5	33
PT-3	900°C	1.007	35.0	16.0	8.3	10.6	30.1	5.5	1.2	63.2	13.0	84.8	2.2
PT-4	500~564°C	0.933	18.2	17.1	10.3	18.9	35.5	4.1	2.6	57.8	17.5	51.6	30.9
PT-5	500°C	0.927	22.2	17.6	10.0	19.8	30.4	2.6	1.9	65.1	19.0	50.6	30.4
PT-6	500~900°C	0.931	20.2	14.5	10.6	19.5	35.2	7.0	3.2	54.6	12.0	56.8	31.2
PT-2	500°C	0.929	16.1	14.2	9.4	20.5	39.8	4.1	1.4	54.7	16.0	54.2	29.8
PT-7	900°C	1.009	22.3	14.7	9.3	15.8	37.9	4.6	1.4	56.1	14.0	80.4	56
TT-2	200~891°C	0.952	18.2	17.6	13.2	20.2	30.8	5.5	4.6	59.1	22.0	50.1	17.9
TT-3	500°C	0.923	21.5	21.3	7.7	21.9	27.6	4.8	4.9	62.7	25.0	51.4	23.6
TT-1	500~926°C	0.922	15.4	14.2	10.8	15.9	43.7	5.0	1.4	49.9	16.0	52.5	31.5
TT-4	900°C	0.998	27.2	18.4	9.4	12.7	32.3	5.1	1.4	61.2	15.0	80.3	4.7
SBR-1	140~538°C	0.940	23.8	11.0	8.0	23.1	34.1	8.8	1.8	55.3	18.8	60.5	20.9

置하면 臭氣는 減少된다.

- ① 燃料로서 利用
- ② 프로세스油로 利用
- ③ 고무再生用 油劑로 利用될 可能性이 있다.
- (3) 가스成分

가스成分은 다른燃料와 併用하여 熱源으로의 利用이 가능하나 가스成分의 特別한 利用計劃이 없는 경우에는 二次公害를 방지하지 위하여 열분해시 발생하는 가스成分 특히 고무에 配合된 黃이 廢gas中에 排出되는 가를 分明히 하여 處理對策을 세울 必要가 있다. 폐가스중에는 고무에 配合된 黃의 10%以下가 H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>SH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S 등으로 檢出되는데 이들은 酸알카리 洗淨으로 吸收除去가 可能하다.

## VI. 結 論

以上에서 言及한 바와 같이 에너지難의 克服을 위해서도 페플라스틱의 回收 再利用이 重視되었으며 産業界의 이에 對한 研究도 當然하며 또한 그 製品의 用途 範圍도 多樣하다. 고무 廢棄物의 有効利用은 큰 關心을 끌고 있으나 充分한 檢討가 되지는 못하고 있다. 고무

廢棄物의 熱分解에 의해 生成된 殘留物 油狀成分 gas 成分의 利用은 아직도 試驗研究課程인 實際로 크게 工業化하는 段階는 못되고 있어 이에 對한 技術確立과 檢討가 強力히 要求되고 있다고 하겠다.

## 參 考 文 獻

1. 岡川千勝. "廢プラスチック의 回收" 高分子, 23, (262), (1974) 27~32.
2. 浜谷資郎. "廢高分子を原料とした工業製品의 將來" 高分子, 23, (262)(1974) 39~46.
3. Mardorsky SL. Thermal Degradation of Organic Polymers, John Willey & Sons, NY (1964) p. 302.
4. ibid. p. 93, p.179(1964)
5. ibid. p. 164 (1964)
6. Wolfson D.E., Beckman J A., Walters J G., Bennet D.J. Report of Investigation-7302,U.S. Dept. of Interior, Bureau of Mines, (1969)
7. 浜谷資郎 "廢プラスチック의 再資源化" 化學工業, 24, 8, (1973) 59~67.