

# 플라스틱의 화학적 재활용

김 완 영 · 이 대 수

## 1. 개 요

오늘날 플라스틱은 포장재, 자동차 부품, 전기 전자 제품 부품, 전선 피복 등의 용도로 다양하게 쓰이고 있다. 플라스틱의 다양한 용도는 경제성은 물론 성형 가공이 용이하고 화학적인 안정성, 우수한 기계적 물성 및 전기 절연성 등의 장점에 기인한다고 볼 수 있다. 그러나 사용 후 발생하는 폐플라스틱은 고체 폐기물의 한 종류로 환경 보호 차원에서 문제시되고 있다. 특히 올해부터 실시되는 우리나라의 쓰레기 종량제는 일부 플라스틱 포장재의 사용을 기피하는 경향을 유발하고 있다. 그러나 단순한 쓰레기 문제뿐만 아니라 지구 환경 보호 차원에서 볼 때 플라스틱은 유리, 종이, 금속 등의 소재에 비하여 제조 공정에서 에너지 사용량이 적고 공해물질 배출도 경우에 따라서 오히려 적기 때문에 환경 보호에 유리한 긍정적인 점을 간과해서는 안되는 측면이 있다. 그러므로 기존의 플라스틱 사용을 성급히 타소재로 대체하기 보다는 효과적인 분리 수거와 재활용의 활성화를 통한 고체 폐기물 발생 문제를 해결하는 노력도 병행되어야 할 것으로 판단되고 있다.

플라스틱을 분리수거하여 재활용하는 방법은 고분자 소재로 재사용하는 재활용(material recycling), 연소를 통하여 열을 회수하는 재활용(thermal recycling), 화학적 처리를 통한 화학 원료로의 재활용(chemical recycling)으로 구분할 수 있다.<sup>1,2</sup> 일반적으로 효과적인 재활용 방법은 플라스틱의 종류와 용도에 따라 다른 특징을 가진다고 볼 수 있다. 흔히 폐플라스틱을 고분자 소재로 재사용하는 경우 물성의 열화가 불가피하고, 연소 방법은 대기 오염을 유발하며, 화학적 재활용은 고분자 종류에 따라 제한적인 방법으로 지적되기도 한다. 그러나 최근 재활용이 불가능한 소재의 사용이 금지되는 규제도 일부 시행되기 시작하여 보다 적극적인 재활용 방법에 대한 연구와 개발이 진행되고

있어 재활용이 현재 안고 있는 문제점들이 극복될 것으로 기대되고 있다. 폐플라스틱의 화학적 재활용은 고분자 소재로 재사용하는 재활용 방안과 연소를 통한 열로 회수하는 방안의 중간적인 방법으로 볼 수 있다. 표 1에는 문헌에 나타난 대표적인 폐플라스틱의 화학적 재활용 기술 개발 동향을 나타내었다.<sup>1</sup> 본 고에서는 플라스틱의 화학적인 재활용에 대한 기술 동향을 표 1을 참고로 플라스틱의 원료 중합 반응을 기준으로 축중합물과 부가중합물로 나누어 조사해 보았다.

## 2. 축중합물의 재활용



김완영

1958~ 전북대학교 공과대학 화학공학과 (공학사)  
 1964~ 전북대학교 대학원 화학공학과 (공학석사)  
 1966~ 충남대학교 대학원 화학공학과 (공학박사)  
 1979~ 1983 미국 매사추세츠 대학교 화학과 (책임교수)  
 1980~ 1991 전북대학교 화학공학과, 공업화학 교수  
 현재



이대수

1973~ 1977 서울대학교 화학교육과(이학사)  
 1981~ 1983 미국 폴리테크닉대학교 고분자공학과(공학석사)  
 1983~ 1985 미국 폴리테크닉대학교 고분자공학과(공학박사)  
 1985~ 1989 한남화학(주) 기술연구소, 선임연구원, 책임연구원  
 1989~ 전북대학교 공업화학부 조교수  
 현재

### Chemical Recycling of Plastics

전북대학교 공업화학부(Wan Young Kim and Dai Soo Lee, Department of Chemical Technology, Chonbuk National University, Chonju, 560-756, Korea)

## II 1. Chemical Recycling Process of Waste Plastics<sup>1</sup>

Process and developer	Concept : remarks	Targeted feedstock <sup>a</sup>	Commercial status <sup>b</sup>
<b>DEPOLYMERIZATION</b>			
<b>Condensation-type polymers<sup>c</sup></b>			
Hydrolysis General Motors, Detroit, MI	Twin-screw extruder converts PUR to polyol.	4	E
<b>Glycolysis</b>			
Goodyear, Akron, OH	Partial breakdown of poly(ethylene terephthalate) to monomers for reuse.	1	C
Mobay, Pittsburgh, PA	Polyol is produced for reuse at 10-20% replacement of virgin content.	4	E
Institute of Technology, Alen, Germany	Automotive seats glycolized into high-viscosity polyols for uses in rigid PUR foams.	7	E
<b>Methanolysis</b>			
DU PONT, Wilmington, DE	Full PET breakdown to monomer for reuse.	2	D
Eastman Kingsport, TN	Search for innovative, more cost-effective methanolysis.	2	D
Hoechst Celanese, Charlotte, NC	Full PET breakdown to monomer for reuse.	1	C
<b>Transesterification<sup>d</sup></b>			
Oxid <sup>e</sup> , Houston, TX	Reduces PET to monomer for repolymerization into polyols used in polyisocyanurate foam.	2	C
Synergistics Industries, ST-Remi, QUE	Degrades PET in conventional esterification unit into plasticizer for PVC.	2	D
<b>Addition-type polymer<sup>f</sup></b>			
Battelle Lab, Columbus, OH	Dedicated process unit breaks plastic down to monomer for "closed-loop" reuse.	3	D
Solar Energ Research Institute, Golden, CO	Dedicated process depolymerizes plastic waste to recover monomers.	3	D
Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan	Fluidized bed of silica sand yields 80% combustible methane and ethylene gases.	5	E
<b>REFINERY RECYCLING</b>			
Amoco Chemicals, Chicago, IL	Refinery cracking : conversion of plastic waste to hydrocarbons.	3	D
Chevron Chemical and Mobil Chemical, Houston, TX	Refinery coking : conversion of plastic waste to hydrocarbons	3	D
Fuji Recycle, <sup>g</sup> Aioi, Japan	Dedicated process unit and catalyst yield crude oil	3	D
		5	C
<b>HYDROGENATION</b>			
UK-Wesseling, Cologne, Germany	High-pressure cracking of plastics into hydrocarbons.	3	D
<b>ELECTROKINETIC GASIFICATION</b>			
Mid-Ohio Technologies, Toledo, OH	Electric arcs activate free radicals, separate polymer into industrial-gas fractions.	2	D
<b>MOLTEN METAL BATH</b>			
Molten Metal Tech., Cambridge, MA	Polymer waste injected into metal solvent bath yields gases, chemicals, alloys.	8	C
<b>ADVANCED PYROLYSIS</b>			
Waynes Tech., Victor, NY	Three-stage condensation takes plastics stream to oil.	9	D
SMC Automotive Alliance/SPI, Washington, DC	Sheet molding compound waste is pyrolyzed into pyro-gas, oil and "char."	10	D
<b>POLYMER DISSOLUTION<sup>h</sup></b>			
Argonne Labs, Chicago, IL	Separating plastics in auto shredder residue : re alloying.	6	D
Rensselaer(RPI), Troy, NY	Fractionating mixed plastics by dissolving them in xylene ; re-combination into composites.	3	D
Polytech Univ., Brooklyn, NY	Solubilization and reprocessing of cured epoxy.	10	E

a : Categories are : 1=PET bottles ; 2=mixed PET ; 3=commingled thermoplastic ; 4=polyurethane foams ; 5=polyolefines ; 6=auto shredder residue ; 7=automotive seats(mixed polymers) ; 8="nuisance" plastics(medical waste, wire & cable, heavy metal-containing product) ; 9=plastics-rich municipal solid waste ; 10=thermosets.

b : Categories are : C=commercial ; D=demonstration plant ; E=experimental.

c : Polymers yielded by polycondensation and having ester links(including polyesters, nylon and acrylic) or by reaction(polyurethane).

d : Glycolysis variant.

e : Company recently acquired the reprocessed polyol line(Chardol) made by Chardonor Chemical in a process similar to that Oxid uses.

f : Polymers produced by polyaddition of molecules into chains(polyolefines, styrenes, vinyls).

g : Represented in U.S. by Fagan Technology, Furlong, PA.

h : Also termed solvent fractionation. Involves use of a chemical process to separate polymers.



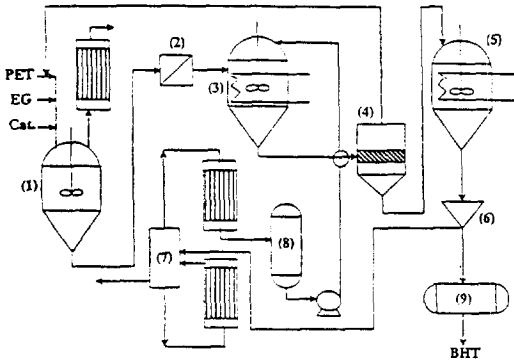
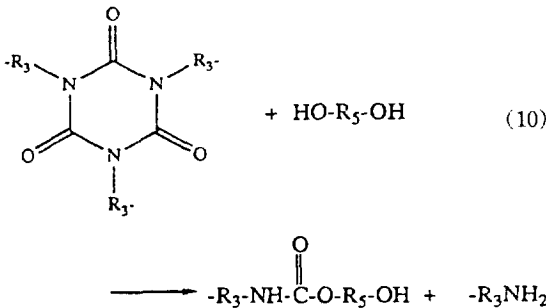
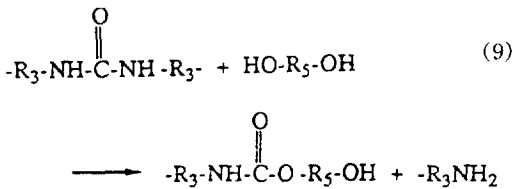
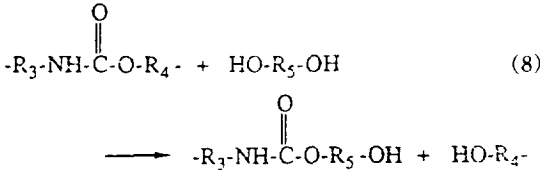


그림 1. Glycolysis process : (1) tank with agitator : (2) filter : (3) mixing vessel : (4) oligomer filter : (5) crystallizer : (6) centrifuge : (7) rectification column : (8) water tank : (9) dryer.

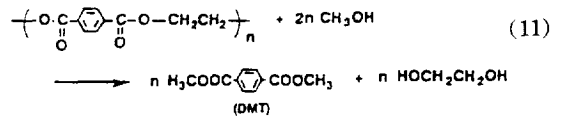
1에는 PET의 글리콜리시스 공정도의 예를 나타내었다. PET 글리콜리시스 생성물은 지방산과의 축중합으로 불포화 폴리에스터 수지 또는 폴리우레탄 용 폴리올의 제조에 사용할 수 있으며, 이들은 가격이 저렴하여 경제적인 소재로 다양한 용도 개발이 기대된다.<sup>10</sup> 폴리우레탄의 경우 글리콜리시스는 다음 반응식 (8)~(10)과 같이 나타낼 수 있다.



반응식 (8)은 우레탄의 글리콜리시스를 나타내고 반응식 (9)는 우레아의 글리콜리시스를 나타내며, 반응식 (10)은 이소시아누레이트의 글리콜리시스를 나타낸다. 폴리우레탄의 글리콜리시스에 사용하는 글리콜은 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 기타 글리콜의 혼합물 등이며 폴리우레탄과의 혼합비는 무게비로 50 : 50 내지는 60 : 40이다. 폴리우레탄의 글리콜리시스는 가수분해와는 달리 생성물을 분리하지 않고 그대로 사용할 수 있는 장점이 있다.<sup>11,12</sup> 일본의 Toyo Rubber 계열사인 Nippon Soflan사에서는 Upjohn 방식의 글리콜리시스 공장을 운영하는 것으로 알려져 있다. 글리콜리시스가 끝난 생성물은 히드록실값이 90~120 정도로 주로 반경질 또는 경질 우레탄 폼의 제조에 40%까지 첨가하여 사용할 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>13</sup> 한편 연질 우레탄 폼의 제조에 재생 폴리올을 사용하기 위하여는 글리콜리시스 생성물에 프로필렌 옥사이드를 부가하여 분자량을 높이기도 한다. 최근 글리콜리시스에 소량의 염기성 촉매와 물을 함께 첨가하는 소위 하이드로글리콜리시스 방법으로 고품질의 폴리올의 제조가 가능하고 색깔의 조절도 가능한 방법이 개발된 것으로 보고되기도 하였다.<sup>14</sup>

### 2.3 메탄올리시스

PET의 재활용을 위한 메탄올리시스는 다음의 반응식 (11)과 같이 나타낼 수 있다.



일반적으로 PET와 메탄올의 비는 2~10배이며 20~40 기압하의 180~200°C에서 3시간 정도 행하여진다. 촉매로는 아연, 마그네슘, 코발트 등의 금속염을 사용하며, 초산 아연이 특히 많이 사용된다.<sup>15</sup> 메탄올리시스와 정제 과정에서 얻어진 DMT와 EG는 다시 식품 포장용 PET 제조가 가능하여 PET의 재활용 방법으로 콜라회사에서 채택할 가능성이 높은 방법이다. 그림 2에는 메탄올리시스 공정의 예를 나타내었다.

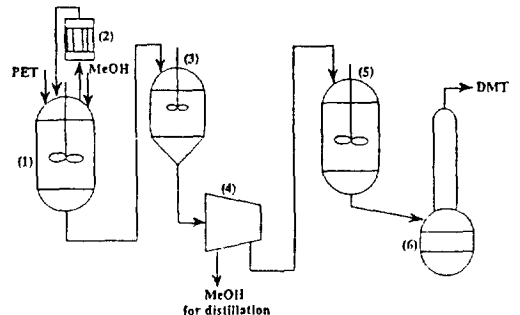


그림 2. Methanolysis Process : (1) autoclave : (2) reflux condenser : (3) crystallizer : (4) centrifuge (5) melter : (6) distillation column.

### 3. 부가중합물의 화학적 재활용

대표적인 부가 중합물로 볼 수 있는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐 등은 축중합물에서와 같이 특정 화합물과의 반응을 통한 재활용보다는 주로 고온에서 열분해를 이용하여 모노머 또는 연료로 사용가능한 연료유로 회수하는 기술들이 선보이고 있다. 일본의 경우 오일쇼크가 계기가 되어 열분해를 통한 폐플라스틱의 재활용이 개발되기 시작하였으나 유가의 안정으로 중지되기도 하였다. 그러나 최근 플라스틱의 화학적 재활용 차원에서 이들 기술이 재검토되고 있다.<sup>2</sup> 표 2에는 일본에서 개발된 열분해를 통

한 플라스틱의 재활용 방법을 나타내었다.

플라스틱 혼합물 중 폴리염화비닐이 섞여있는 경우 약 230℃ 이상에서 염화수소가 발생하여 장치를 부식시키고 대기 오염을 유발하는 문제를 발생시킨다. 일본의 북해도 공업시험장에서는 이축스크루 열분해 장치를 이용하여 상온에서 부터 320℃까지 단계적으로 승온시키면서 발생하는 염화수소를 99% 이상 제거하는 방법이 개발된 것으로 보고되고 있다.<sup>2</sup> 독일의 함부르크 대학에서는 로타리킬론과 유동상 방식을 이용한 열분해를 연구한 결과 유동상 방식이 높은 열 및 물질 전달 조건으로 유리하고, 폴리스티렌과 폴리메틸메타아크릴레이트의 경우 모노머로의 회수율이 높

표 2. Pyrolysis Process for Waste Plastics in Japan

Process	三菱重工業	山崎重工業	三洋電機	住友電機	日 揮	三井造船	神戸製鋼
Material	PP(100)	PE(90) PVC(10)	PE(50) PP(25) PS(25)	PE(50) PP(25) PS(25)	PS(100)	PE(100)	tire
Feeding	300~350℃, 용해조	고체	250~270℃ 마이크로 용해조	과쇄물	과쇄물	100℃ 펌프	과쇄물
Pyrolysis Temperature(℃)	550	400~450	510~560	450	480	-	600
Capacity(kg/hr)	170	200	128	103	200	1,000	158
Product							
gas	4.4	13.3 Hcl 5.1	14.4				10.0
oil	95.1	79.0	68.3	74.0	75.3	85.0	50.0
specific gravity	0.77	2.6	0.80~0.83	0.811	0.91	0.77~0.79	0.92
heat(kcal/kg)	11.17		11.000	10.05	9.50	11.00	10.01
char	0.5		17.3				10.0

표 3. Pyrolysis of Waste Plastics in a Fluidized Bed<sup>16</sup>

Feed	Pyrolysis (Temp. ℃)	Gas (wt. %)	Oil (wt. %)	Residue (wt. %)	Others (wt. %)
Polyethylene PE	760	55.8	42.4	1.8 C	
Polypropylene PP	740	49.6	48.8	1.6 C	
Polystyrene PS	580	9.9	24.6	0.6	64.9 Styrene
Mixture PE/PP/PS	750	52.0	46.6	1.4	
Polyester	768	50.8	40.0	7.1	2.1 H <sub>2</sub> O
Polyurethane	760	37.9	56.3	0.5	5.0 H <sub>2</sub> O ; 0.3 HCN
Polyamide PA-G	760	39.2	56.8	0.6	3.4 HCN
Polycarbonate	710	26.5	46.4	24.6	2.5 H <sub>2</sub> O
Poly(methyl methacrylate)	450	1.25	1.4	0.15 C	97.2 MMA
Poly(vinyl chloride)	740	6.8	28.1	8.8	56.3 HCL
Poly(tetrafluoro-ethylene)	760	89.3	10.4	0.3	
Medical syringes	720	56.3	36.4	5.8	1.5 Steel
Plastic from household waste separation	787	43.6	26.4	25.4	4.6 H <sub>2</sub> O
Plastic from car-shredding	733	29.9	26.7	27.6	14.0 Metals, 1.8 H <sub>2</sub> O
EPDM-Rubber	700	32.3	19.2	47.5	1.0 H <sub>2</sub> O
SB-Rubber	740	25.1	31.9	42.8	0.2 H <sub>2</sub> S
Scrap tires	700	22.4	27.1	39.0	11.5 Steel
Lignin	500	3.4	29.9	49.3	17.4 H <sub>2</sub> O
Cellulose(Wood)	700	47.1	23.0	18.6 C	11.3 H <sub>2</sub> O
Sewage Sludge	600	34.3	27.7	33.2	4.8 H <sub>2</sub> O

표 4. Catalyst for Pyrolysis of Waste Polyolefine

Catalyst	Brand Name	Type
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Alumina for Chromatography
SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> F4	Silica gel
ZHY	LZ-Y82S	H-Y Zeolite(alkali oxide 0.2%)
ZREY	K500	Rare Earths-Y Zeolite(Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10.7%)
SAHA		Silica Alumina(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 24.2%)
SALA		Silica Alumina(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 13.2%)

표 5. Pyrolysis of Waste Polystyrene(北海道工業開発試験所)

Process	Condition	
Raw Material	waste polystyrene, air	
Feeding	screw feeder	
Temperature	450℃	
Capacity	30 kg/hr	
Size	50 φ cm	
Gas Product	4.2 wt %	
	N <sub>2</sub>	68.4
	O <sub>2</sub>	1.0
	CO <sub>2</sub>	22.9
	CH <sub>4</sub>	2.0
	styrene	5.1
Oil Product	79.8 wt %	
	styrene	62.5
	dimer	9.4
	trimer	20.5
	others	7.6
Specific gravity	0.95	
Heat of combustion	9510 kcal/kg	
Miscellaneous	moisture	16.0
	sludge	

음을 보고하였다.<sup>16</sup> 표 3에는 Kaminsky가 보고한 플라스틱의 종류 별 열분해 산물을 나타내었다. 이태리의 밀라노 대학에서는 표 4에 나타낸 바와 같은 촉매를 이용하여 비교적 낮은 온도에서 열분해를 시도하기도 하는 것으로 보고되고 있다.<sup>2</sup> 한편 독일의 Union Kraftstoff AG사에서는 폴리올레핀 폐기물을 500℃, 400기압에서 수소 첨가 반응을 통하여 65%의 가솔린과, 연료유 등으로 90% 이상 회수하는 공정을 개발한 것으로 보고되고 있다.<sup>2</sup> 완충 및 절연 포장재로 널리쓰이는 폴리스티렌 폼의 경우 일본에서는 약 50% 이상의 스티렌 모노머를 회수하는 공정이 복해도 공업개발 시험소에서 개발한 것으로 보고되고 있다.<sup>2</sup> 표 5에는 일본에서 개발된 공정에 의하여 회수된 폴리스티렌 포장재의 열분해 공정 생성물을 나타내었다. 이들 공정은 스티렌 모노머로의 회수율이 많은 관심을 모으고 있다.

한편 미국의 Battelle 연구소에서는 폴리에틸렌으로부터 3.3¢/kg의 경비로 모노머를 58% 회수하는 방법이 개발된 것으로 보고되기도 하였다. 최근 폴리염화비닐의 경우 화학적 재활용 공정에서 발생하는 염화수소 문제를 적극적으로 활용하여 염화비닐 모노머 제조에 사용하는 방안도 검토되고 있다.<sup>17</sup> 이상과 같은 연료유 및 모노머의 회수 뿐만

아니라 산소 존재하에서 폐플라스틱을 고온 연소시켜 발생한 이산화탄소를 이용하여 요소 또는 알콜을 제조하는 방법도 개발된 것으로 보고되고 있다.<sup>18</sup>

#### 4. 맺음말

플라스틱의 화학적 재활용은 환경 보호는 물론 자원 재활용의 활성화에 크게 기여할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 재활용 방안이 성공적으로 이용되기 위하여는 효과적인 분리 수거와 운송 체계의 확립, 합리적이고 경제성 있는 재활용 공정 개발, 재활용품의 용도 개발 등이 동시에 이루어져야 한다. 우리나라의 경우 아직은 플라스틱의 재활용율이 저조하지만 쓰레기 종량제의 실시로 분리 수거 체계가 혁신적으로 개선될 수 있는 계기가 마련되어 재활용 기술의 연구 개발이 좀더 활성화되어야 할 것으로 사료된다.

#### 참 고 문 헌

1. R. D. Leaversugh, *Modern Plastics*, **40**, July, 26 (1991).
2. Akira Miyake, *Plastic Age*, **38**, 127 (1992).
3. R. J. Ehrig and M. J. Curry, in "Plastics Recycling", R. J. Ehrig Ed., Chapter 1, Hanser, Munich, 1992.
4. J. R. Campanelli, M. R. Kamal, and D. G. Cooper, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 443 (1993).
5. S. F. Pusztasari, *U. S. P.*, 4,355,175 (1987).
6. Toshiaki Yoshioka and Akitugu Okuwaki, *硫酸と工業*, February, 21 (1994).
7. W. J. Farrissey, in "Plastics Recycling", R. J. Ehrig Ed., Chapter 10, Hanser, Munich, 1992.
8. L. R. Mahoney, S. A. Weiner, and F. C. Ferris, *Environmental Sci. Tech.*, **8**(2), 135 (1974).
9. S. Bagila and W. T. Wong, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **27**, 2071 (1989).
10. K. S. Rebeiz, D. W. Fowler, and D. R. Paul, in "Emerging Technologies in Plastics Recycling" G. A. Andrews and P. M. Subramanian Ed., Chapter 16, ACS Symposium Series 513, Washington D. C., 1992.
11. T. Ulrich, B. Tucker, A. Odinak, and A. R. Gamache, *Elastomers and Plastics*, **11**, 208 (1979).
12. F. F. Frulla and A. Odinak, and A. A. R. Sayigh, *U. S. P.*, 3, 709,440 (1973).
13. T. Ulrich, A. Odinak, and B. Tucker, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 844 (1978).
14. *Urethane Technology*, April/May, 19 (1989).
15. K. Dimov and E. Terlemezyan, *J. Polym. Sci., Part I*, **10**(11), 3133 (1972).
16. W. Kaminsky, in "Emerging Technologies in Plastics Recycling" G. A. Andrews and P. M. Subramanian Ed., Chapter 6, ACS Symposium Series 513, Washington D. C., 1992.
17. IUPAC, *Polymer Recycling*, 13 (1991).
18. *Kunststoffe*, **4**, 326 (1989).