

폴리에스테르 재생기술

이도묵¹ · 박성균¹

1. 서 론

지금 우리는 도시생활에서 발생하는 고품쓰레기와 산업활동의 결과로서 생성되는 산업폐기물을 처리하여 쾌적한 생활환경을 유지하지 않으면 안되는 심각한 문제에 직면해 있다. 1989년도에 도시생활에서 발생하는 고품쓰레기의 현황을 보면, 유럽에서 약 1.1억톤, 일본에서 약 3.3억톤, 미국에서 약 1.8억 톤이 발생하는 등 일년에 일인당 약 635 kg에 해당하는 엄청난 양의 쓰레기가 발생하고 있다[1]. 이 엄청난 쓰레기의 양은 1977년 이후 약 35% 증가하였고, 이러한 도시의 고품쓰레기는 매립방법에 의해서 73%가 처리되고, 14%는 소각처리되며, 나머지 13%는 재생하여 사용되고 있다.

여기에서 가장 심각한 문제가 되는 것은 매립쓰레기가 많은 것에 비해서 쓰레기 매립장소가 부족하다는 것이다. 이것은 기존 매립지의 폐쇄 및 새로운 매립장소의 부족으로 생긴 현상으로서 언론매체에서 많은 관심을 보여왔고, "쓰레기 매립의 위기"로써 일반적으로 알려졌다. 예를 들어 미국의 경우를 살펴보면[2] 지난 20년 동안 사용가능한 쓰레기매립지가 75%까지 감소하였으며, 앞으로 5년내에 현재 운영되고 있는 매립지 중에서도 약 30%는 토양 및 수질오염에 대한 정부의 엄격한 규제 때문에 폐쇄될 위기에 놓여 있다. 더구나 새로운 매립지의 개발도 이러한 엄격한 규제 때문에 개설이 어려워질 것으로 보인다.

미국에서 발표된 최근 연구보고[3]에 의하면, 중량을 기준으로 볼 때 도시 고품쓰레기의 40%

는 종이류이고 18%는 일반쓰레기, 7~9%가 금속, 유리, 플라스틱 및 음식 쓰레기인 것으로 보고되고 있다. 이것을 부피 기준으로 보면 종이류는 34%, 플라스틱류는 20%, 금속류는 12%로서 플라스틱류의 매립부피가 상대적으로 많음을 알 수 있다. 이와 같이 도시의 고품쓰레기 중에 플라스틱이 상대적으로 많은 부피를 차지하기 때문에 플라스틱 공업은 지난 수 년동안 환경론자와 고품쓰레기 전문가들에 의해 심한 공격의 대상이 되어왔다. 한편, 이러한 고품쓰레기의 재생률을 보면, 음식물 쓰레기 외에 종이류는 26%, 알루미늄은 32%, 유리는 12%이며, 플라스틱은 현재 약 1% 밖에 재생되지 않고 있다. 이와 같이 상대적으로 많은 부피를 차지하는 플라스틱 쓰레기의 재생률이 낮기 때문에 많은 전문가들이 플라스틱 재생산업에 관심을 보여 왔다. 최근의 미국의 플라스틱재생사업의 동향을 보면 포장재, 용기 및 컨테이너에 집중되어 왔다. 이 중에서도 수명이 1년 이하로서 계속적으로 고품쓰레기를 발생시키고 있는 플라스틱 포장재는 눈에 잘 띄고 매립지의 부피를 많이 차지하기 때문에 환경론자, 정부기관, 시민단체 및 언론매체의 주된 목표가 되어 왔다. 따라서 지난 몇년 동안 플라스틱업체들은 여러 종류의 단체 등을 구성하여 이 문제를 해결하기 위하여 노력하여 왔는데, 이러한 단체 중에서 가장 유명한 단체가 CSWS(The Council for Solid Waste Solutions)이다.

이와 같이 플라스틱 쓰레기를 처리하기 위한 많은 노력이 시도되고 있는데, 1990년 9월에 발표된 ASTM(American Society for Testing

Technology of Polyester Recycling / Do Mook Rhee¹ and Sung Gyun Park¹

¹삼양그룹 중앙연구소 섬유연구실 수석연구원, (305-348) 대전광역시 유성구 화암동 63-2, Phone: 0652)210-2889, Fax: 0652)212-7886, e-mail: rdm@syrd.samyang.co.kr

¹삼양그룹 중앙연구소

and Materials) D-5033-90 표준 가이드에 의하면 재생플라스틱을 용도와 기술에 따라서 다음과 같이 분류하고 있다. 먼저 용도에 따른 분류를 보면,

1) waste(쓰레기) 플라스틱-고형쓰레기 분류에 들어가는 플라스틱으로서 회수, 재생, 소각되거나 폐기되어야 하는 것

2) scrap 플라스틱-플라스틱 공정기술을 이용해서 실용적인 상업용품으로 재생될 수 있는 것으로서 플라스틱 제조공정중에 생성되는 것

3) Nuisance 플라스틱-현재의 기술로서 실용품으로 재생산될 수 없고 전혀 사용될 수 없는 플라스틱.

다음으로 공정기술에 따라서,

1) 1차 재생-표준공정에 의해 원래의 플라스틱과 동일한 성능을 갖는 생산품을 제조하는 과정으로 스크랩 플라스틱의 재생공정기술

2) 2차 재생-제조공정을 조합하여 원래의 제품특성보다는 저급품을 생산하는 과정으로 스크랩이나 쓰레기 플라스틱의 재생공정기술

3) 3차 재생-스크랩이나 쓰레기 플라스틱을 화학물질이나 연료로서 재생해내는 공정기술

4) 4차 재생-스크랩이나 쓰레기 플라스틱을 소각하여 에너지를 얻어내는 공정기술.

미국에서는 1960년대 후반 플라스틱 생산량이 330만톤에 이르고 이와 관련된 쓰레기가 180만톤이상이 발생하기 시작하면서부터 플라스틱 쓰레기에 대한 많은 관심을 보여 플라스틱재생에 대한 노력을 하여 왔다[4,5]. 1970년대에 이르러 오일가격의 상승에 따른 플라스틱 원료가격의 상승이 촉매의 역할을 하여 플라스틱 재생기술의 개발에 대한 연구가 추진되었다. 이에 따라 Polyethylene Terephthalate(PET)의 재생에 관한 연구도 활발히 진행되어, 페PET를 화학적으로 분해하여 PET나 불포화 폴리에스테르, 폴리우레탄의 원료로 사용 가능한 단량체 및 폴리올 제조 공정이 개발되었다.

예를 들어 Barber Coleman Co.는 페PET 필름을 분해하여 은을 회수하면서 TPA(Terephthalic Acid)를 얻는 기술을 개발하였으며, Michigan 기술대학에서는 이 기술을 PET 용기에

적용하였는데, 이것은 고온고압하에서 페PET를 수산화 암모늄 수용액으로 처리한 후 여기서 생성된 디암모늄염을 황산으로 처리하면 TPA와 EG(Ethylene Glycol)로 분리되는 기술이다[6].

Farbwerke Hoechst는 페PET의 형태(섬유, 칩, 리본, 필름)에 관계없이 2단계공정으로 메탄올과 용융 PET를 반응시키는 기술을 개발하여 DMT(Dimethyl Terephthalate)를 99% 까지 회수할 수 있는 PET 분해기술을 발표하였다[7].

Eastman Kodak[8]에서는 페PET와 여러가지 알코올류를 반응시킨 후 촉매를 이용하여 생성물을 수소화시킴으로써 고순도, 무색의 해중합된 PET 생성물을 얻었다.

Eastman Chemical Products[9]는 PG(Propylene glycol)와 PET의 알코올분해 기술을 개발하여 폴리올을 얻을 수 있는 기술을 확보함으로써 불포화 폴리에스테르의 제조과정에서 Maleic anhydride와의 반응이 용이하도록 하였다.

ASTM D-5033-90의 공정기술에 따른 분류를 기준으로 PET의 재생을 구분하면 1차, 2차 재생에 상당하는 PET 용기의 플레이크상 재생과 3차 재생에 상당하는 해중합 방법에 의한 PET의 단량체 및 폴리올로의 재생이 있다. 본고에서는 환경적인 측면이나 기업적인 측면에 있어서 중요한 위치에 있는 폴리에스테르의 재생에 대해서 폴리에스테르 용기의 재생을 중심으로 한 플레이크상 재생 및 해중합 방법 등을 기술하고자 한다.

2. 폴리에스테르 제조 및 재생 현황

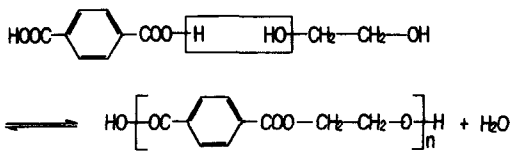
2.1. 폴리에스테르 제조기술

1950년대의 폴리에스테르에 관한 연구는 Du-Pont, ICI를 중심으로 대부분 섬유제조기술에 치중했었다. 그러다가 1962년에 이르러 Goodyear가 처음으로 폴리에스테르 타이어코드를 소개하였고, 1960년대 말과 1970년대 초에 걸쳐서 포장재, 필름, 시트, 용기 등이 개발되기에 이르렀다.

PET는 TPA 또는 DMT와 EG를 원료로 하여 제조되는 축중합 고분자로서 안티몬 촉매하의 고온반응계에서 물이나 메탄올 제거하면서 이루어

어진다. PET의 주원료인 TPA와 EG는 석유와 액화천연가스로부터 얻어진다. 원유로부터 Para-Xylene을 얻어서 산화공정을 거쳐서 TPA가 얻어지며, 이것은 다시 메탄올과의 에스테르 반응을 거쳐서 DMT가 된다. 원유나 액화천연가스로부터 얻어지는 에틸렌은 산화공정을 거쳐서 에틸렌 옥사이드가 되고 다시 물과 반응하여 EG로 만들어진다.

PET 축합반응은 두단계로 이루어진다. 먼저 에스테르화 반응단계에서 저분자량의 올리고머를 얻고, 고분자량의 수지가 되도록 중축합반응이 행해진다. 통상 분자량의 척도를 나타내는 고유점도(IV)는 이 단계에서 0.58~0.67 정도 된다. 초기에는 이것이 폴리에스테르섬유, 즉 Dacron™과 Terylene™를 생산하는 유일한 품종이었다. 그러나 오늘날에는 배향된 필름과 유리섬유 강화용 PET 및 용기용으로 사용하기 위해서 여러 종류의 수지가 필요하게 되었다. PET 수지를 용기에 사용하기 위해서는 고유점도가 IV>0.7 이상인 중합체가 필요하다. 이러한 고분자량의 PET는 고상중합이라 불리는 공정을 통해서 얻어지는데, 용융반응계 밖에서 고체상 폴리에스테르를 중합함으로써 만들어진다.



2.2. PET 청량음료용기 재생현황

용기의 특성 : PET 음료용기는 사이드, 콜라 등과 같은 청량음료를 넣는 병으로서 밑바닥에 HDPE 컵을 갖는 분리형 용기와 컵이 없는 일체형 용기의 두가지가 있다. 이것은 재생공정의 경제적인 면과 재생설비의 설계를 고려한 것이다. 여기서도 플라스틱 쓰레기의 양을 줄이려는 노력이 계속되어 각 기업에서는 용기에 사용되는 PET의 무게를 감소시키려는 지속적인 노력을 하고 있다. 따라서 보다 적은 중량으로 보다 견고한 용기를 만들기 위해서 보다 높은 IV가 필요하게 되었는데, 오늘날 분리형 용기는 0.71~

0.74, 일체형의 경우 0.8~0.84의 수지를 사용한다. 그 결과 Table 1에서 보는 바와 같이 2리터의 경우 분리형 용기의 평균무게는 68 g, 일체형 용기는 56 g이다.

PET 용기 재생현황[11] : 상대적으로 많은 양의 PET 산업쓰레기(6만톤/년)가 PET 필름회사, 섬유제조회사, 용기회사로부터 발생하여 재생공장에서 재생되어 이 중의 약 90%는 충전용 단섬유, 카페트, 부직포 직물, 코팅재료, filler 분말로서 쓰여지고 있다.

PET 수지 및 용기 메이커에 의해서 1982년에 일본용기 협회(JPBA, Japan PET Bottle Association)가 설립되었는데, 이 협회에서 PET 용기의 재생에 대하여 연구, 조사한 바 있다. 초기에 PET 용기는 소각처리가 가장 적절한 것으로 고려되었지만 1990년 이후 재료의 재생 방향으로 활동을 주로 하였다. 재료의 재생에 관한 이 위원회의 활동 결과로서 Tochigi 현에 5000톤/년 규모의 시범 재생공장을 신설하였다.

이 시범공장은 장비를 이탈리아에서 수입하였으며, 폐수문제로 장소이동의 어려움도 있었지만, PET Bottle Recycle Co.라는 이름으로 1993년부터 운전하기 시작했다. 1994년에는 1200톤의 폐PET 용기를 PET 플레이크로 재생했다. 이 양은 일본에서 소비되는 PET 용기의 단지 1%이고, 재생률은 미국이 1991년에 35.7%였던 것보다 무척 낮은 것이다. 이 시범공장 외에도 3개의 수지 재생회사가 몇몇 공동체와 큰 슈퍼마켓에 의해 수집된 PET 용기의 재생을 위해 노력하고 있지만 아직도 재생률은 낮은 형편이다. 이것은 분리수집 제도와 기금적립 제도의 촉진책이 미국에서 PET 용기의 재생을 촉진하는데 효

Table 1. Specifications of PET soft drink bottle (1990) [10]

Plastic	2-Piece Bottle		1-Piece Bottle	
	2 l	0.5 l	2 l	0.5 l
PET (g)	47~50	23~24	54~58	27~29
HDPE (g)	19.5	5.5	-	-
Total	66.5~69.5	28.5~29.5	54~58	27~29
HDPE (%)	29	19	-	-

Table 2. Trend of PET bottles' consumption[14]
(unit : million bottle No.)

Nation	Year				
	1986	1988	1990	1992	1994
Korea	300	670	920	1,020	1,330
U.S.	7,200	8,900	11,000	12,500	15,000
Japan	1,090	1,620	2,330	2,740	3,250

Table 3. 국내의 PET 용기 처리능력(1994년)[14]
(단위 : 톤/년)

업체	삼양사	성진 Int'l	서광산업	기타	합계
처리능력	8,000	2,000	1,000	2,000	13,000

과적인 것으로 보고되고 있는데, 일본에서는 아직 PET 용기에 대한 분리수집 제도가 수립되어 있지 않기 때문이다.

미국에서는 몇개 주에서 음료용기에 대해 처리기금을 징수하는 법안을 제정한 이후 PET 청량음료 용기의 재생사업이 활발하게 되어서 1984년에는 이 기금징수법을 시행하는 9개주 (Oregon, Vermont, Marine, Michigan, Connecticut, Massachusetts, Iowa, Delaware, New York)에서 PET 용기의 98%가 수집되었다[12]. 1989년에 PET 용기가 쓰레기함으로 수집되는 시스템이 정착되어 재활률이 23%로 증가하기에 이르렀으며, 보도에 의하면 1986년에 PET 청량음료 용기의 86000톤이 재생되었고, 그중 73000톤이 PET, 13000톤이 Base컵에서 나오는 HDPE였다[13].

한국, 미국 및 일본의 PET 용기의 소비량을 연도별로 비교하면 Table 2와 같다. 표에서 보는 바와 같이 한국의 PET 용기 소비량의 연평균 증가율은 20% 이상으로 가장 높고, 유리병 대체 및 생활의 간편화 추세로 상당기간 수요증가가 예상되고 있다.

또한 한국의 PET 용기의 재활률은 1994년에 약 3%이고 국내업체별 처리능력을 보면 Table 3에서 보는 바와 같다.

3. 재생 기술

PET 쓰레기의 재생에 있어 가장 중요한 것은

PET의 가수분해를 촉진시키는 불순물을 제거하는 것이다. 용기라벨의 제거나 PET 용기의 약 60%에 상당하는 분리형 용기에 사용되는 접착제를 용해하기 위해 가성소다류 세제를 사용하는 경우가 있다. 이 경우에 있어서 재생업자들이 계속적으로 뜨거운 물로 PET를 세척한다 해도 알칼리 성분이 PET내에 남아 있어 이것이 압출성형할때 분자량이 감소되는 결과를 가져오게 된다. 따라서 재생공정의 세척단계에서 가성소다나 알칼리성 세제를 사용하는 것을 피해야 한다.

또한, 폐PET 용기의 세척에 있어서 가장 귀찮은 불순물은 라벨과 Base컵에 사용되는 접착제이다. 이것은 Rosin산과 에스터, Rosin, EVA 그리고 약간의 탄성체를 포함하는 열용착형 성분으로서 Rosin산과 EVA의 가수분해 생성물인 초산은 PET의 가수분해를 촉진한다. 그러나 아무리 세척을 잘 한다 하더라도 이러한 접착제의 잔유물이 PET에 남아 있어, 성형과정에서 수지의 특성을 저하시키고 있다.

재생 PET를 사용하는 업자들은 재생 PET의 점도(IV), 알루미늄 함량, 색상 등을 중요시하고 있다. 따라서 재생 PET 업자들은 이 항목을 철저히 관리하지 않으면 안된다.

일반적으로 라벨에서 발생하는 종이섬유와 Base컵에서 나오는 HDPE에 의한 오염은 거의 없으나 HDPE는 PET와 상용성이 없기 때문에 HDPE가 존재하게 되면 PET의 물성이 나빠지며, 라벨에 사용된 잉크는 열수처리 단계에서 색상이 오염되는 PET 수지를 만들기도 한다. 재생 PET에서 접착제는 불투명한 PET가 되게 하기 때문에 가장 문제가 되고, 접착제로 오염된 PET가 압출기에서 열을 받으면 PET를 분해시켜서 물성을 저하시킬 뿐 아니라 착색의 원인이 된다. 또한 가성소다를 수세단계에서 사용한다면 PET에 오염되어 압출과정에서 수지를 분해시키는 원인이 되기도 한다. Table 4는 재생 PET의 특성을 보여 주고 있다.

3.1. 세정, 분리에 의한 재생

부유(浮游)/원심분리 공정법 : PET 용기 재

Table 4. Typical characteristics of recycled PET bottle flake[10]

Company	IV	Aluminum (ppm)	Other (ppm)
Pure Tech.	0.74	Nil	<2 (glue undetectable)
Nicon	0.65~0.68	25	15~20
Day Products	0.72~0.74	25~125	225 (mostly PP)

생산업은 쓰레기 수거함으로부터 PET 용기를 회수하면서 색깔, 고분자 종류에 따라 플라스틱 용기를 손으로 분리해야 하는 큰 어려움에 직면하게 되었다. 분류되지 않은 플라스틱용기 집합체는 PET 용기, HDPE뿐 아니라 취급하기 어려운 PVC와 같은 수지도 포함하고 있다. PET 용기로부터 PVC의 분리는 상업적인 시스템으로 가능하지만 완벽하게 오염상태를 제거하기란 아직 어려운 실정이다. 그러나 대부분의 PET 재생기술은 PET와 HDPE를 세정하고, 밀도차를 이용하여 분리하는 시스템으로 되어 있다.

이러한 시스템을 설명하면, 먼저 수거된 용기 집합체를 풀어내고, 이 때 초록색과 무색용기로 구성되어 있으면 수작업으로 용기를 분리한다. 이 때 경우에 따라 재생업자는 약간 고가로 색깔대로 분류된 PET 용기집합체를 살 수 있다.

먼저 분류된 PET 용기는 분쇄기를 통과시켜 3.2~9.5 mm 플레이크상으로 분쇄한다. 이 때 조각조각 절단한 후 분쇄함으로써 분쇄능력을 증가시키기도 한다. 이 분쇄공정에서 대부분의 라벨물질은 플라스틱과 분리되고, 공기분류에 의해 제거된다. 압력이 낮은 공기유체는 느슨한 먼지와 대부분의 라벨물질을 제거한다.

여기서 분쇄된 더러운 플레이크는 거품이 생기지 않는 뜨거운 세척용액이 있는 세척탱크로 공급된다. 두개 이상의 세척 탱크를 사용하는 재생업자도 있다. 이 때 재생업자들은 슬러리내에 고상물의 응집이 잘 일어나게 하는 적절한 온도와 세척횟수 등 그들 자신의 세정 처방전을 가지고 있다.

세척 단계에서는 잔유 라벨물질과 분산물이

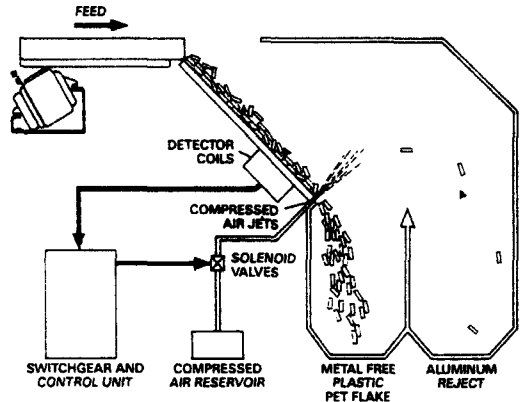


Figure 1. Carpco Inc.'s metal detector/separator.

제거되고 접착제를 용해시킨다. 여기서 고상 불순물은 고분자 플레이크를 체질하는 방법으로 세척용액으로부터 제거된다. 세척용액은 필터해서 다시 사용하고 필터에 남아있는 슬러지는 폐기된다. 기타 공정에 대한 설명은 위의 순서를 참조하기로 하고 생략하였다. 플레이크 중의 금속성분을 제거하는 문제에 대해서도 많은 어려움이 있었으나, 1990년에 플라스틱 중의 금속을 정전기적 방법으로 분리하는 장비를 제조하는 Carpco Inc.는 PET 플레이크 중의 알루미늄 함량을 25~100 ppm에서 5 ppm까지 감소시킬 수 있는 새로운 금속감지/분리기를 소개하였다. Figure 1의 개념도에서 보는 바와 같이 이 장치는 컨베이어 상에서 PET 플레이크가 이동할 때 금속을 감지하고, 금속성 입자가 감지되면 제트기류가 유동시트 밖으로 그것을 몰아낸다.

부유/원심분리 공정에서 흥미있는 것은 저온으로 PET 용기를 분쇄하거나 그라인드하는 공정을 도입하여 접착제가 없는 깨끗한 재생 PET를 생산할 수 있게 되었다는 것이다. 접착제 불순물은 저온에서 딱딱해지기 때문에 저온 공정에서 접착제 불순물은 미세한 분말이 되고 이 미세분말은 스크린 공정에 의해서 상대적으로 거친 PET 플레이크로부터 쉽게 제거될 수 있다. 이것은 약 2700톤/년의 생산능력을 갖춘 설비로 Western Environmental Plastics(Lewisville, TX)사가 상업적으로 사용하고 있다.

PET 재생 시스템 : 부유/원심분류 공정법

1. 수거된 용기의 분류 : 색상, 고분자 종류
2. 조각화 작업
3. 분쇄
4. 공기 분류 : 라벨 ↑
5. 세척/헹굼
6. 부유 또는 원심분리 : HDPE ↑, PET + 알루미늄 ↓
7. 탈수/건조
8. 정전기 분류/금속 감지기 : 알루미늄 ↑

생산품 : 고순도 PET 플레이크와 PP, EVA 및 접착제를 다소 함유한 중순도의 HDPE

수조/원심분리 공정법 : 이 공정은 네덜란드에 있는 Reko에 의해 개발되어, Reko의 라이선스 하에서 Johnson Controls에 의해 실행되었다. 이 공정은 플라스틱 뚜껑을 갖는 PET 용기나 뚜껑이 없는 용기를 처리할 수 있다. 이 공정에서는 용기성분들이 분쇄전에 실질적으로 분리된다. 분쇄된 용기는 색상별로 분류되어 70~100°C의 수조(1~1.5 min)를 따라 계속 이동한다. Blow Mold된 PET 용기는 배향되어 있기 때문에 이 온도에서 수축하고, 결과적으로 HDPE의 Base 컵, 라벨, PP 뚜껑은 수축하지 않아서 PET 용기로부터 분리된다.

PET 재생 시스템 : 수조/원심분류 공정법

1. 금속뚜껑이 없는 더러운 곤포 용기의 분류
2. 따뜻한 수조
3. 진동 스크린 : Base컵 ↑, 라벨 ↑
4. 분쇄
5. 세척/헹굼
6. 원심 분리
7. 탈수/건조
8. 금속 감지기

생산품 : 고순도 PET 플레이크, HDPE 순도는 설비의 작동 효율에 의존함.

용액/수세 공정법 : 이 공정은 Pure International에 의해 개발되었다. 색상별로 분류된 으 깨진 용기를 열탕용액에서 먼저 수세하는데, 이때 가성소다가 포함된 세제는 사용하지 않는다.

알루미늄이 없는 용기가 우선적으로 사용되는데, 알루미늄이 존재한다면 금속감지기나 정전기 분리기가 재생 라인의 끝부분에 설치될 수 있다. 세척과 헹구는 시간은 30분 정도 걸리고, 기계당 약 227 kg 용기를 처리하며, 이 단계에서 라벨과 Base컵이 용기에서 이탈한다. 국내에서는 삼양사가 12000톤/년의 생산 능력으로 1996년에 약 8000톤/년의 PET 용기를 재생하였다. 대만에서도 이 공정을 사용하는 공장이 6800톤/년의 규모로 운전 중에 있다.

PET 재생 시스템 : 용액/수세 공정법

1. 곤포 용기의 색상별로 분류
2. 따뜻한 수조(30분) : Base컵 ↑, 뚜껑 ↑, 라벨 ↑
3. 분쇄
4. 세척/헹굼
5. 탈수/건조
6. 금속 감지기 : 알루미늄 제거
7. 포장

생산품 : 고순도 PET 플레이크, HDPE(약간의 접착제)

용매/부유 공정법 : 이 시스템은 Dow Chemical에 의해 개발되었는데, 처음에는 통상의 부유 공정으로 시작하였지만, 염화계 용매를 사용하는 일련의 부유/침강 단계를 포함하게 되었다. PET 플레이크로부터 PE와 약간의 라벨을 분리하는 수상부유 단계후에 무거운 것들은 1,1,1-Trichloroethane(TCE) 용매를 사용하는 부유/침강 공정으로 이동되고, 계속해서 Perchloroethylene(PCE)와 TCE의 혼합용매를 사용하는 부유/침강공정으로 이동된다. TCE는 접착제를 용해하고, 남아있는 HDPE와 라벨 물질을 부유하게 하는 한편 마지막 부유/침강 공정에서 알루미늄을 분리하여 깨끗한 PET를 얻는다. 마지막으로 용매를 제거하고 폐쇄 분별증류 시스템에서 회수하면 접착제가 없는 PET를 얻을 수 있다.

Dow Chemical은 캐나다의 Domtar와 함께 합작투자하여 PET와 HDPE 용기를 재생하는 이 공정을 사용할 계획이었으나, 불행하게도 위에서 설명한 다른 시스템과 비교해서 Dow Chemical

공정의 경제성이 떨어졌기 때문에 1990년도에 이 합작투자를 취소하였다.

PET 재생 시스템 : 용매/부유 공정법

1. 끈포 용기의 색상별 분류
 2. 분쇄
 3. 공기 분류: 라벨 ↑
 4. 수상 부유: PE + 약간의 라벨 ↑
 5. TCE에 부유/침강: PE + 라벨 ↑, 접착제를 녹임
 6. PCE와 TCE에 부유/침강: 알루미늄 ↓, 유리성분 ↓
 7. 용매 회수/PET 회수: 용매 ↑
 8. 건조
- 생산품: 고순도 PET 플레이크

이상의 내용을 정리하여 각 공정법에 따른 특성을 비교하면 Table 5와 같다.

3.2. 해중합 기술에 의한 재생

PET 중합 및 해중합 반응의 이해를 돕기 위해 반응 Scheme을 Figure 2에 예시하였다. Figure 2의 Scheme을 살펴보면 PET의 해중합 기술에 의한 재생은 가수분해/매탄을 분해법, 글리콜분해법으로 크게 구분할 수 있다.

가수분해/매탄을 분해법 : PET를 150~250°C

Table 5. 세정, 분리에 의한 재생공정법의 특징 비교

재생 공정법	특 징
부유/원심분리 공정법	-분쇄공정을 먼저하기 때문에 불순물 함유량이 높음 -폐 fiber 및 compound의 재생용으로 한정됨 -HDPE 재활용이 어려움
수조/원심분리 공정법	-용기의 성분들이 분쇄전에 분리됨 -기타의 특징은 부유/원심분리 공정법과 유사함
용액/수세 공정법	-분쇄전에 세척하기 때문에 고순도 재생품 생산가능 -Base 컵인 HDPE의 재활용이 용이함 -용기라벨 및 접착제의 분리가 효과적임
용매/부유 공정법	-염화계 용매를 사용한 일련의 부유/침강단계를 포함함 -용매를 사용하기 때문에 접착제 제거가 용이함 -용매의 회수등 용매처리 문제가 어려움

의 물에서 소디움아세테이트 촉매의 존재하에서 처리하면 약 4시간 후에 TPA와 EG가 분해 생성된다. 가수분해를 위한 촉매로는 황산과 같은 산류와 수산화 암모늄과 같은 염기류가 있다[15]. 산촉매를 사용하는 경우 60~95°C에서 10~30분 동안 PET를 가수분해하여 TPA와 EG를 얻을 수 있다[16].

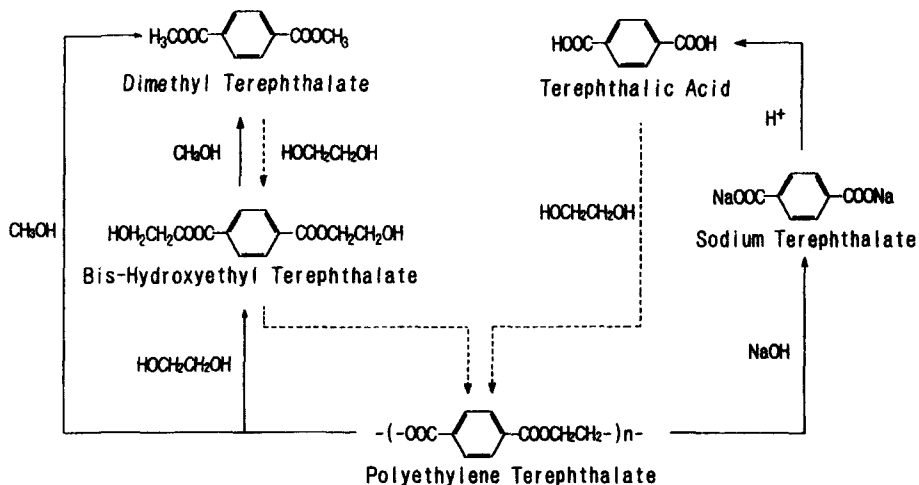


Figure 2. Reaction scheme of polyethylene terephthalate polymerization (----) and depolymerization ().

또한 PET를 PET/메탄올 비율을 1:4로 하여 처리하면 DMT와 EG가 분해 생성된다. 전형적인 PET 메탄올 분해공정을 보면 용융 PET를 메탄올과 혼합하여, 촉매를 투입하고 20~70 기압 하에서 약 1시간 동안 160~240°C 온도로 가열한다. 이 경우 단량체의 수율은 99%로 보고되었다 [7]. Hoechst Celanese는 해중합 재생 PET를 음식물 용기로 사용하기 위해서 메탄올 분해법을 사용하고 있으며, Eastman Chemical과 DuPont도 음식물 용기로 사용하기 위한 재생 PET 제조공정을 실용화시키기 위해 메탄올 분해 시험공장을 건설하였다.

글리콜 분해법 : PET는 물이나 메탄올로 처리하는 대신 과량의 글리콜로 처리하여도 에스테르 교환반응에 의한 분해가 일어난다. 1970년 DuPont에서 발표된 특허에 의하면 PET 스크랩을 NaOH 수용액 및 EG와 함께 대기압하에서 90~150°C 조건으로 분해시킨 다음 여기서 생성된 디소디움염으로부터 TPA를 얻는 방법을 설명하고 있다[17]. 이 공정의 수율은 95.7%로서 여기서 얻어진 TPA는 PET 중합공정에 20%까지 투입하여도 생산품의 물성에 영향을 주지 않았다. 또한 이 회사에서는 벤조산 설포네이트 촉매를 이용하여 페PET 섬유를 EG와 알코올 분해 반응시켜서 Bis-Hydroxyethyl Terephthalate (BHET)를 얻는 방법도 개발하였다[18].

또한 PET의 글리콜 분해공정에서 전형적으로 사용되는 EG대신에 PG를 사용한 PET의 글리콜 분해법도 개발되었다. 이 때 사용되는 대표적인 촉매로서는 아민, 알콕사이드, 초산의 금속염 등이 있는데, 이러한 글리콜 분해 반응중에서 PG의 일부는 PET 사슬을 절단시키고 글리콜 교환과정을 통해서 폴리에스테르사슬의 EG와 자리바꿈을 한다. 이 글리콜 분해 반응은 폴리올로의 분해를 막기위해서 질소 분위기하에서 이루어지는데, 이 반응은 PG/PET 비율이 1.5:1에서 200°C, 8시간동안 처리해야 일어난다[19]. 따라서 주된 생성물은 BHET, EG/PG Terephthalate Diester 혼합물 그리고 EG 및 PG이다. 이러한 조건에서 생성되는 폴리올은 수평균 분자량이 480 정도이고 따라서 480의 -OH 수를 갖는다.

이러한 폴리올은 불포화 폴리에스테르를 만들기 위해 불포화 이염기산이나 Anhydride와 반응시킬 수 있다. 이 때 높은 분자량의 폴리올이 필요한 경우 PG/PET 비율, 즉 PET 1몰당 사용되는 PG의 양을 낮춘다. 비슷한 방법으로 DEG를 사용해서 만드는 폴리올은 폴리우레탄을 만드는데 사용할 수 있다. 폴리우레탄용 폴리올을 생산하기 위한 글리콜 분해에서는 전형적으로 DEG/PET 비율이 1:3을 사용한다.

4. 결 언

플라스틱 폐기물로부터 환경을 지키기 위한 많은 노력이 여러 분야를 통해 진행되고 있다. 세계화를 지향하는 이 시점에서 국제적으로 Green Round에 적극 대처하는 노력이 필요하다고 생각된다. 재생공장에서 페PET로부터 폴리에스테르 플레이크로의 재생률을 높이기 위해서는, 우선적으로 쓰레기 분리수거가 체계적으로 이루어질 필요가 있다. 양질로 잘 수거된 용기는 양질의 폴리에스테르 수지를 회수할 수 있게 하기 때문이다. 또한 이러한 재생사업은 경제적으로 사업성이 낮은 것이 현실이며, 이에 따라 기업체에서는 이 사업에 극히 소극적인 자세를 보이고 있다. 따라서 환경오염의 주범이 되고 있는 플라스틱, 특히 폴리에스테르 용기의 재생산업이 활성화되기 위해서는 재생업체에 안정적인 원료공급을 위한 재활용 가능제품의 통합관리, 자치단체의 선별, 압축시설 투자, 정부(수거, 선별)-소비자(분리배출)-기업(재생)의 역할분담, 재생이 용이한 포장 및 상품개발업체의 인센티브 제공, 한품목에 1개업체씩 모델 업체를 선정하여 재생사업의 보호육성 및 재생업체의 투자유도등의 방안이 모색되어야 하겠다. 마지막으로 본고가 폴리에스테르의 재생에 대한 이해와 관련 연구에 다소나마 도움이 되었으면 한다.

참고문헌

1. Chem. Eng., p. 43, Nov.(1990).
2. R. J. Ehrig and M. J. Curry, "Plastics Recycling", pp.3~14, Hanser Pub., N.Y., 1992.

3. U. S. Environ. Protection Agency, EPA/530-SW-90-042, P.ES-4, Jun., 1990.
4. *Modern Plastics*, 47(1), 70(1970).
5. R. B. Seymour and J. M. Sosa, *Chemtech.*, p. 508, Aug.(1977).
6. R. A. Lamparter, et al., *U.S.Patent*, 4,542, 239(1985).
7. H. Grushke, W. Hammerschick, and H. Medem, *U.S. Patent*, 3,403,115(1968).
8. G. M. Stevenson, *U.S. Patent*, 3,501,420(1970).
9. R. Calendine, M. Palmer, and P. V. Bramer, *Modern Plastics*, 57(5), May(1980).
10. J. Milgrom, "Plastics Recycling", pp.47~72, Hanser Pub., N.Y., 1992.
11. Kasai Research Institute(KRI), Japanese R&D Trend Analysis, Ad. Materials-Phase VII, Report No.1, p. 259, Jun., 1995.
12. J. Milgrom, "Ninth International Conference on Oriented Plastic Containers", 1985.
13. J. Milgrom, "The Impact of Curbside Collection on PET Beverage Bottle Recycling", Bev-Pak '91.
14. 한국자원 Recycling학회, "한·일 자원리싸이클링 공동워크샵", pp.149~158, Seoul, 1996.
15. *Reuse/Recycle*, p. 1, Jan.(1991).
16. *Plastic News*, p. 3, Jan.(1991).
17. R. J. England, *U.S. Patent*, 3,544,622(1970).
18. J. T. MacDowell, *U.S. Patent*, 3,222,299(1965).
19. U. R. Vaidya and V.M. Nadkarni, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 194(1987).