

케미칼 리사이클 기술개발 현황 및 과제

1. 범용 플라스틱 유화기술의 현황과 과제

플라스틱의 원료는 석유이지만, 폐플라스틱을 원래의 석유로 환원하려는 시도로 1KG의 폐 플라스틱으로부터 약 1 리터의 油로 전환이 가능하다. 폐 플라스틱의 열분해 유화는 석유를 원료로서 석유화학공업에서 플라스틱제품을 제조하는 과정과는 완전히 역 방향의 프로세스로 폐 플라스틱을 가열 분해하여 석유로 환원하는 방법이다, 플라스틱 업계가 갖는 축적기술을 응용할 수 있는 열분해 유화에 특히 활발한 움직임이 보이고 있다

일본 후생성은 폐 플라스틱 문제가 심각한 자치체가 도입해도 효과를 올릴 수 있는 유화 시스템의 가이드라인을 책정하였다., 이 기술기준의 가이드에 의해 원활한 일반폐기물 처리를 도모할 생각이다.

혼합 폐 플라스틱(PVC제외, 일반적인 PE, PP, PS, PET 등)을 열분해 하여 오일 로 만드는 기술로서는 기본적으로는 다음의 3가지가 있다

- 1) 무 산소 중 650~800℃ 부근의 고온에서 단순히 열분해 하는 방법. 이 경우 액상성분이 50% 전후로 낮다
- 2) 400℃ 전후에서 열분해 후, 200℃ 전후의 촉매 층 중에 통과시키는 접촉 열분해로 이 경우 열분해공정에서 생성하는 중질유가 더욱 분해하여 연질화하므로 액상성분은 80% 정도로 높게 된다
- 3) 100~400kg/cm²의 고압 수소 중, 300~500℃에서 행하는 수첨법.

현재로는 유화방법으로서 대부분의 프로세스가 열분해를 채용하고 있으나, 폐 플라스틱을 열분해 하여 가솔린이나 등유,경유로 하여도,연료유의 성상을 잘 조절하지 않으면 비점 범위 만으로 가솔린 및 등유,경유가 생길 수 있다고 생각하는 것은 성급한 계산이다. 열분해 유는 색상 및 저장안정성이 나쁘고, 옥탄가도 낮기 때문에 수소화 정제 처리 후에도 거의 채용되지 않는다. 단 촉매비용을 절약하기 위하여 열분해를 채용하는 것이 아니고 제품성상까지 고려하여 열분해 하는 것이 좋을까, 접촉분해 및 수소화 분해가 좋은가는 판단해야 할 것이다. 잘못 판단하면 폐 플라스틱으로부터 폐유를 제조하는 것이 될 수 있다.

플라스틱은 에틸렌, 스타일렌 등 소위 모노머가 중합한 고분자화합물이며, 기상

중 열분해 및 용매 중에서의 액상분해에서는 초기에 모노머를 연결하고 있는 결합이 해열하여 래디칼이 생성한다. 기상중 열분해의 경우, 이 활성 종은 올레핀으로서 안정화하는 이외에 인근의 분자로부터 수소를 빼내어 안정화하므로 계 전체로서는 수소부족이 된다, 따라서 반응기표면에서의 코킹에 의한 열전도성의 저하, 국부가열에 의한 가스발생을 동반하는 과분해 반응이 일어나기 쉬워, 결과적으로는 가스 및 잔사의 생성률이 높아 액 생성물의 수율이 낮다. 더욱이 수소의 공급이 없기 때문에 염소 등 유해원소를 포함하는 불안정한 분해물도 생성유 중에 포함된다

이것에 대하여 액상분해법에서는 래디칼의 안정제로서 용제중의 수소를 이용할 수 있어 가스의 생성율은 극히 낮아, 액체 생성물의 수율은 극히 높고, 성상도 열분해에 비교하여 양호하다. 또한 액상분해에서는 용제가 열축매가 되기 때문에 국부가열에 의한 가스발생이나 코킹반응도 억제된다. 염소 및 유황 등의 유해원소도 수소의 공급을 받아 염화수소 및 황화수소가스등으로서 제거된다. 그러나 용제, 특히 수소 공여성 용제를 사용하는 경우에는 순환 사용하는 용제를 수소화 할 필요가 있다.

폐 타이어의 액상분해반응을 다양한 조건에서 검토 한 결과, 수소 공급성 용제를 이용하면 저압질소의 존재 하에서 반응온도 400℃ 정도의 반응온도로 타이어중의 유기성분을 거의 완전히 경질연료로 전환할 수 있는 것을 알았다. 반응에 의한 가스의 발생은 대단히 적어 얻어진 경질연료중의 유황농도는 0.5% 정도로 극히 낮아 열분해법 등 기타의 폐타이어 처리방법에 비하여 고품질의 기름이 얻어졌다.

종래 저품위의 갈탄을 이산화탄소로 부활하여 얻어지는 활성탄에 5wt%의 철을 첨가하여 조제한 촉매를 이용하여 아스팔트 등의 분해를 검토하였으나, 이 촉매를 이용하여 폴리프로필렌 분해를 행하면 철/활성탄촉매에 의한 유화율은 낮았다. 그래서 래디칼중합에 있어서는 멀캅탄 등의 유황화합물이 래디칼 전이에 의한 중합도 조절제로서 이용되는 것에 착안하여 소량의 H₂S의 첨가를 시도하였다. 촉매를 첨가하지 않은 계에 H₂S를 첨가하면 고형물 잔존량이 현저히 저감 되어 중유에 상당하는 성분이 다량 생성되었다. 철/활성탄촉매와 H₂S를 공존시키면 낮은 반응온도에도 불구하고 100%의 유화가 달성되어 이 조합이 폴리프로필렌의 분해에는 가장 효과적이라 할 수 있다.

일본 플라스틱 처리촉진협회에서는 실험실수준의 것도 포함하여 열분해유 환원 기술을 정리하였으며, 그 내용은 아래와 같다

- 1) 폐 플라스틱의 열분해유화에 대하여 어떠한 조건에서 어떠한 기름이 얻어지

는 가, 얻어진 열분해유는 시판의 가솔린, 등유, 경유등과 비교하여 어떠한 품질이 될 것인가를 알기 위하여 분별 폐 플라스틱을 처리하기 위하여 설치된 실제 플랜트를 사용하여 운전을 행하였다. 후지리싸이클(주) 기술을 예로 들어 (주)플라스틱처리 촉진협회의 추산에 의하면 1년에 5,000톤 생산능력의 플랜트로 건설비가 약 12억 엔이 든다. 더욱이 운전비로서 생성유 1kg의 제조에 46 엔이 든다. 이 숫자는 현재 후지리싸이클이 폐 플라스틱을 2만엔/톤의 처리비로 인수하여 1년에 3,000톤의 처리로 채산 베이스에 오를 수 있다는 결과가 된다. 자동차의 폐차 시에도 보여지는 것과 같이 역 유상의 시스템 도입이 어쩔 수 없게 된다

- 2) 도시바에서는 PVC계 플라스틱을 포함한 열가소성 플라스틱의 유화환원기술을 개발하여, 상압 분해조의 크기가 1,000ℓ의 실 규모 크기의 실증시험장치를 시험 제작하여 시스템의 유효성을 확인하였다.

유화의 운전비는 인건비와 설비 상각비로 실용화를 위해서는 전자동화, 연속처리가 필수이다. 또한 폐 플라스틱처리는 PP,PE,PS를 대상으로 한 제1세대의 유화로부터 PVC, ABS를 대상으로 한 제2세대의 유화기술개발로 이행하였다. 이 경우 유화와 동시에 잔사의 유효이용(활성탄화등)의 검토가 중요하다. 더욱이 열경화수지를 대상으로 한 제3세대의 리싸이클기술 개발도 필요할 것이다

금후의 과제로서는 이하의 항목을 들 수 있다

① 전자동화, 연속처리화

- 잔사배출기구의 자동화
- 분쇄, PVC검출의 자동화
- 2조식 연소처리

② PVC 100% 대응

- 고농도 염산화수와 활성탄화
- 1조식, 연속자동화

③ ABS의 완전 무해화

- NaCN의 분해

- 3) 가교 폴리에틸렌 발포체 메이커인 삼화화공은 교토대학과 공동으로 폐재에

대하여 촉매를 사용하지 않는 압출기/피더/황형 열분해로/냉각기로 된 유화 환원장치의 개발을 행하고 있다. 1`0KG의 폐가교 폴리에틸렌에서 4ℓ의 왁스, 1ℓ의 경유, 1ℓ의 가솔린이 얻어진다.

- 4) 간네츠에서는 가열방식에 고주파유도 가열방식을 채용하였다. 종래의 촉매 방식 및 가열로 방식에 비하여 에너지효율이 현저히 높고, 대상수지에 의해 최적온도를 선택할 수 있다. 촉매로는 Na-A형 및 X형 제올라이트를 이용하고 있다.
- 5) 미쓰비시중공업은 폐 플라스틱의 처리기술로서 폐 플라스틱을 가스화 하여 그 생성가스로부터 메탄올을 합성하는 기술의 개발을 실시해 왔으나, 이것과는 별도로 유동砂를 열매체로 하는 새로운 폐 플라스틱 유화 프로세스를 발표하였다. 새로운 프로세스는 무촉매, 상압에서 헤리칼 리본 날개를 갖춘 교반조형 반응기에 폐 플라스틱과 함께 별도 가열된 유동砂를 공급하여 플라스틱을 열분해 하는 것으로, 모래를 열 매체로 하는 것에 의해 기벽에의 코킹 현상을 방지할 수 있다. 유화처리 비용은 종래 유화프로세스의 1/2-1/3로 시산 되고 있으나, 저가로 된 이유는 전처리 분별공정이 불필요하게 된 것과 잔사의 자기소화 분이 적게 되어 기름의 수율이 향상한 것에 기인한다

2. PVC 탈염소화 및 유화기술의 현황과 과제

폐 플라스틱을 연료유로 환원하는 원리는 고분자의 플라스틱을 가열하여 분자를 분해하여 저분자의 가솔린이나 등유, 경유로 한다. 그러나 플라스틱제품에는 열분해 하기 어려운 것 및 부식성이 강한 염화수소 가스를 발생하는 PVC등이 있어 이들을 분별 제거하지 않으면 가열로를 손상시킬 뿐 아니라 양질의 연료유를 효율적으로 생성할 수 없다, 이 것이 폐플라스틱 유화를 채산성 있게 만드는데 있어서 장애가 되고 있다.

통산성은 95년부터 2년 계획으로 폐플라스틱 열분해 유화기술의 고도화 대응을 개시하여 PVC,ABS,나일론등 염소계 및 질소계의 폐플라스틱 처리도 가능하게 하는 기술의 개발을 진행하고 있다. 폐 플라스틱 중에는 약 5-10%의 PVC가 혼입되 있다. PVC를 200-300℃정도로 가열하면 대부분의 염소는 용이하게 염화수소로서 탈리하는 것은 알려져 있으며, 종래의 플라스틱 유화 프로세스에서는 최초로 스크류피더에 의해 가열 및 탈 염화수소하고 이어서 열분해에 의한 저분자화가 행해져 왔다. 그러나 생성하는 오일종의 잔류 염소농도는 화학원재료로서 이용에는 높아 유화 생성물을 연료로서 이용하는 경우에도 다이옥신의 발생을 막기 위하여 생

성유 중의 염소의 저감을 도모하지 않으면 안되므로 고도한 탈염소화 기술의 개발이 필요하다. 그 대책으로서 PVC를 가열하여 발생하는 염화수소가스를 알칼리로 흡수하는 방법, PVC를 테트라 인등의 수소공여성 용제중에서 액상 분해하는 방법 등이 제안 되 있다. NKK에서는 로타리킬론 방식으로 탈염소하여 염화수소를 회수하는 것에 의해 PVC를 포함하는 일반 폐기물계의 플라스틱까지 포함한 폐 플라스틱의 제철 원료화를 검토하고 있다

폐플라스틱 유화환원의 기술적 과제로서 다음과 같은 것을 들 수 있다

- ① 탈염소화공정의 안정조업 : 통상, 300~350℃에서 행해지지만, 탈염소화율을 향상시키는 것과 가스발생에 따른 Foaming현상을 억제하는 것의 양립이 어렵고 또한 조업이 안정하지 않다
- ② 열분해조에서의 코킹방지 : 플라스틱을 열분해하면 생성비율의 다소는 있지만, 반드시 불휘발성의 탄소질분이 생성한다, PVC는 특히 이 탄소질분이 많아, 열분해하면 25-30%의 탄소질분이 생성한다. 이 탄소질분이 열분해조 내에 축적하는 것을 막는데에는 잔사의 취출량을 증가시키는 것이 있지만 탄소질분이 일정량 조내에 존재하는 것은 피할 수 없어 전열면에 코킹이 생긴다
- ③ 생성물에 포함된 염소분의 처리 : 분해가스, 분해油, 잔사의 어느 것도 염소가 포함된다. 특히 연료로서 재이용되는 분해유의 염소분은 일반의 연료와 동등, 또는 그 이하로 할 필요가 있다.

3. 모노머 회수기술의 현황과 과제

해중합 하여 모노머로 환원하는 방법은 사용하는 용매에 의해 분류되어, 가수분해, 알코올분해, 글리콜 분해 등이 있다. PS, PMMA 등의 플라스틱에 대해서는 모노머로의 리사이클은 이전부터 연구되어 제조공정의 부산물에 대해서는 모노머 리사이클의 프로세스가 확립 되 있다

구미에서는 PET, 나일론 등 섬유제품에 대하여 모노머 리사이클의 사례를 볼 수 있다. PET 모노머에 대해서는 프탈산의 생성에 의한 배관폐쇄 등의 트러블이 자주 문제가 된다. 연구결과에 따르면 수증기 중에서 FeOOH촉매를 이용하여 粗분해로 생성한 텔레프탈산을 분해하는 것에 성공하여 교토시의 일반폐기물을 연속적으로 유화하는 2단계 프로세스의 검토를 행하고 있다. 열분해 법에서는 처리온도가 높은 것, 유화생성물의 선택적제어가 곤란한 것이 과제로 되고 있다. 이것을 극복하는 기술로서 초임계 유체의 이용이 고려되고 있다.

종래의 분해법으로서 액체 메탄올을 이용하는 방법이 알려져 있으나, 촉매를 이용함에도 불구하고 분해속도가 느린 문제가 있다. 한편 초임계 메탄올을 이용하면 무촉매에서도 분해속도가 비약적으로 빠르게 되어 액체 메탄올 분해법의 문제점을 해결할 수 있다. 초임계 메탄올을 이용하여 PET를 모노머 화 하는 검토를 행하여 반응온도 573K, 반응시간 30분, 압력 8Mpa이상에서 분해가 완전히 진행했다는 보고도 되 있다. 또한 초임계수에 의한 FRP의 유화에 대하여 검토하고 있다. 온도 653K에서 수 충전률을 0.5로서 FRP분해를 행하면 최초 2분에 플라스틱은 완전 분해하여 올리고머 및 프탈산을 포함하는 THT 가용 분이 급격히 증가하지만 그 후 분해가 더욱 진행하여 SM아니 톨루엔 등의 싸이클로헥산 가용 분이 생성하였다.

현재 동북대학을 중심으로 초임계수를 반응촉매로 한 폴리머의 분해, 화학원료회수기술의 개발이 진행되고 있다. 반응온도 380~400℃, 25~40Mpa의 조건에서 에테르결합, 에스테르결합, 산 아마이드 결합을 갖는 폴리머는 10분간에, 100% 분해가 진행된다고 한다. PET의 경우 5분간에 테레프탈산과 에틸렌 글리콜로 분해한다. 폴리스타일렌도 시간은 걸리지만 톨루엔, 자일렌, 스타일렌으로 분해한다. 폴리에틸렌도 산소 존재 하에서 알코올 등으로 분해하고, PVC도 산소, 가성소다의 존재 하에서 탈 염화수소 후, Oxalic Acid가 얻어진다. 이 방법에 의해 많은 고분자계 폐기물을 고속으로 분해하여 화학원료를 회수할 가능성이 있어 금후의 연구가 기대된다

*다음 연구보고서에서 발췌한 내용입니다.

일본 NEDO 보고서,