

고온고압수를 이용한 플라스틱의 화학적 리사이클 기술

1. 사회적배경

지구환경보전에의 관심이 높아지고 있는 가운데, 폐기물의 적정처리, 리사이클에 의한 재자원화, 고 효율 에너지회수 등의 연구개발의 개발이 강하게 요구되고 있다. 또한 용기포장 리사이클 법의 시행으로, 폐 플라스틱을 화학원료로 변환하는 화학적 리사이클 기술의 확립이 중요시 되고 있다. 이밖에 다방면에서 플라스틱이 사용되게 되어 종래의 단일 플라스틱만으로는 대응할 수 없는 많은 특성이 요구된 결과 얼마 간의 소재를 조합한 복합 플라스틱의 사용이 급증하고 있다, 이러한 복합 플라스틱으로부터 각 구성 성분을 분별 회수하여 원료로서 재이용하는 기술은 거의 없기 때문에 커다란 과제가 되고 있다

2. 고온, 고압의 액체 수에 의한 다층필름의 화학적 리사이클 기술

1) 분해기술의 개요

금번 대상이 된 다층필름은 나일론6를 한 가운데로 하고 양면을 폴리에틸렌으로 샌드위치 한 구조를 하고 있으며, 산소가스 차단율이 높아 식품용 포장재료 등으로 수요가 많은 제품이다. 339℃ 전후의 고온, 고압수에 의해 가수분해하면 나일론 6는 모노머인 ϵ -카프로락탐 까지 분해되어 분해에 이용된 수중에 용출하여 폴리에틸렌으로부터 완전히 분리된다. 한편 폴리에틸렌은 가열에 의해 일단 용융하지만 실현 종료 후 실온으로 되돌리면 고 순도인 고체 폴리에틸렌으로서 거의 완전히 회수할 수 있다

종래의 나일론 6의 분해에서는 반응을 촉진하기 위하여 산 촉매의 첨가가 불가피하였으나, 300℃ 부근의 물은 상온의 물에 비하여 상당히 수소이온과 수산이온으로 해리 되 있기 때문에 물 자체가 산 촉매가 되어 반응을 가속하며, 그 결과 촉매가 불필요하여 탄소질의 타르가 생성하지 않는 간단한 분해 프로세스의 실현이 가능하게 된다

2) 실험방법과 결과

- ① 슈레더로 한 다층필름과 필름이 완전히 침적할 수 있는 양의 물을 분해 반응기에 충전 하여 모래용기에서 330℃까지 가열

한다, 이때 반응압력은 반응온도에 있어서의 포함 수증기압(12기압)이다

- ② 소정의 반응시간(30분) 경과 후, 반응기를 급냉 하여 반응을 정지한다. 그 후 반응기 중의 물에 용해한 ϵ -카프로락탐의 농도와 잔존한 폴리에틸렌의 중량과 순도를 분석하여 회수율을 구하였다
- ③ 다층 필름의 분석결과, 반응온도 330℃, 반응압력 127기압, 반응시간 30분에서는 나일론6가 ϵ -카프로락탐으로 변환하는 수율은 94%이고, 폴리에틸렌은 99.9% 이상의 순도로 95% 회수할 수 있었다

3) 종래의 처리법과의 비교

다층필름을 구성하는 각 층은 폴리에틸렌계의 접착제로 강력하게 붙어 있기 때문에 기계적으로는 벗겨내는 것이 불가능하다. 또한 단시간에 접착제를 용해하는 용제도 없기 때문에 화학적처리에 의해 각 층을 따로따로 하는 것도 무리이다.

종래 기술로서는 ① 단순소각, ② 고형 연료화, ③ 분쇄한 후 용융 성형, ④ 기타의 플라스틱을 첨가 및 혼련 하여 재생품화 등의 방법이 있다. 이 중 ①~③은 폐 플라스틱의 일반 처리기술이며, ④ 만이 다층필름 고유의 리사이클 기술이라 할 수 있다. ①과 ②의 경우에는 원료 및 자원으로서의 재이용할 수 없을 뿐 아니라 소각 시에 대기오염 예를 들면 나일론으로부터의 Nox의 발생 등 환경문제를 야기할 위험이 있다. 또한 ④의 방법에서는 재생품의 품질이 나쁘기 때문에 사용 용도가 제한되는 문제가 있다

이것에 대하여 금번의 리사이클 기술에서는 다층필름을 각 구성성분 또는 그 원료 모노머로 분별 및 회수하는 것으로, 새로운 플라스틱 원료로서 재이용할 수 있다. 또한 분해 시에 촉매가 필요 없어 타르가 생성하지 않아, 분해 후의 각 성분의 분별회수가 간단한 장점이 있다

3. 초임계수에 의한 섬유강화 플라스틱의 화학적 리사이클 기술

1) 배경

섬유강화 플라스틱(FRP)는 유리섬유와 탄소섬유를 강화재료로 한 복합 플라

스틱으로 고강도, 경량, 내구성, 내충격성, 내마모성등이 우수한 성질을 갖고 있기 때문에 선박이나 육조, 정화조 등 만이 아니고 항공기에 이르기까지 폭 넓게 사용되고 있다.

유리섬유강화 플라스틱(일반적으로 FRP라면 이것을 지칭하지만, 탄소섬유강화 플라스틱과 특히 구별할 때는 GFRP라 부른다)는 폴리스타일렌과 불포화 폴리에스터를 가교 시킨 열경화성수지를 이용한 복합 플라스틱으로, 선박이나 육조, 건재등에 사용되고 있다

FRP는 다량의 유리성분을 포함하여 파쇄나 연소가 곤란하여 플라스틱 중에서도 가장 처리가 곤란한 것으로 불법투기나 방치선박 등이 커다란 사회문제가 되고 있다. 현재는 매립, 고온소각, 분쇄등에 의해 처리되며, 한편 수증기 열분해법등의 새로운 기술의 개발도 진행되고 있으나, 아직 결정적인 방법은 아니다

2) 초임계수에 의한 분해 및 재 자원기술의 개발

물질연구소는 구마모토현 공업기술센터와 공동으로 난분해성 물질을 사용한 FRP의 분해 및 자원화기술 개발을 행하였다, 불포화 폴리에스터를 사용한 유리섬유강화 플라스틱은 초임계수에 의해 단시간에 용이하게 분해할 수 있는 것은 이미 알려져 있다, 한편, 페놀수지를 사용한 탄소섬유강화 플라스틱은 유리섬유상화 플라스틱에 비하여 확실히 분해가 어려워 지금까지 분해하여 탄소섬유를 회수한 예는 없다, 또한 탄소섬유는 유리섬유에 비하여 부가가치가 높기 때문에 회수하는 것은 부가가치가 높다

양 기관에서는 공동으로 알코올과 알카리를 첨가한 초임계수를 이용하여 탄소섬유강화 플라스틱 중의 페놀수지를 분해하여 탄소섬유를 회수하는 기술을 개발하였다

페놀수지는 난 분해성으로, 380℃의 초임계수 단독에서는 20% 이하의 낮은 분해율 밖에 얻어지지 않았으나, 같은 온도조건 하에서 알카리(NaOH 또는 KOH)를 첨가하면 65%까지 증가하였다. 또한 에탄올을 첨가한 초임계수+에탄올 혼합계 알카리 용액을 이용하면 분해율은 더욱 증가하여 93.3%의 높은 값이 얻어졌다. 전혀 플라스틱이 부착하지 않은 정제된 탄소섬유가 얻어졌다