

폐플라스틱의 재질별 재활용기술

플라스틱은 석유화학공업의 발전과 더불어 전세계적으로 그 생산량이 급증하고 있으며, 우리나라는 플라스틱 생산량이 660만톤으로 세계 4위를 점하고 있다. 플라스틱제품 수요증가에 따라 폐플라스틱의 발생량도 크게 늘어난 실정이며 폐기될 경우 저급제품생산에 소량 이용될 뿐 대부분 소각 또는 매립처리하고 있다. 플라스틱 폐기물은 자연환경하에서 쉽게 분해되지 않고 또한 썩지않는 특성 때문에 환경오염을 유발시키는 문제점을 안고 있다. 따라서 최근 미국, 일본, 독일 등의 선진 공업국에서 뿐만아니라 국내에서도 이러한 폐플라스틱의 처리 및 재자원화 대책마련에 부심하고 있다.

폐플라스틱을 처리하는 기술로서는 재생이용, 분해이용, 소각, 매립 등의 방법이 있으며 현재까지는 매립 및 소각에 의한 처리방법이 가장 많이 이용되고 있다. 그러나 계속적인 매립으로 인하여 매립대상지역이 점차 고갈되어가고 있고 동시에 매립 및 소각에 의한 처리비용이 계속 상승되고 있는 어려움이 가중됨에 따라 자연히 폐플라스틱을 재생이용하는 재활용기술에 정부, 연구단체, 생산자, 소비자 모두 범국민적인 차원에서 관심을 집중시키고 있다.

최근 플라스틱성형품은 성능향상을 목적으로 서로 다른 재료를 복합화시키는 알로이화 또는 복합재료화 되는 추세에 있기 때문에 재활용기술개발에 어려움을 겪고 있다. 성질이 서로 다른 플라스틱은 상용성이 없어 잘 혼합되지 않으므로 고급기술을 필요로 하기 때문이다. 국내에서는 대부분 영세 중소기업이 생산하므로 고급재활용기술이 없고, 재생제품은 신재원료를 사용한 일반제품보다 품질이 떨어지기 때문에 소비자가 외면하고 있다. 따라서 정부, 연구소 및 학교 등에서 고급재활용기술개발을 적극 지원케 함으로서 재생제품의 품질을 높여서 자원재활용효과를 극대화할 필요가 있다.

1. 폴리프로필렌(PP)

현재 PP에 있어서 적극적으로 리사이클이 검토되고 있는 것은 자동차용 수지에 사용되고 있는 것이 대부분이다. 자동차 경량화에 사용되는 수지는 지금까지는 열경화성 수지나 엔지니어링 플라스틱으로부터 PP등 열가소성수지로 대체되고 있다. 자동차에 사용되는 수지 중에서 가장 큰 비율을 점유하고 있는 PP는 공중합에 의한 변성이 용이해서 고무변성품, 발포체, 강화품(Talc, 유리섬유, 유리매트) 등 다양한 재료로 적용될 수 있어서 각종 자동차부품의 요구성능을 쉽게 만족시킬 수 있다. 또한 가격이 저렴하고 비중이 낮아 경량화에 유리하고 리사이클성이 좋다. 그러나, PP 재자원화율은

매우 낮은데, 업계에서는 PP의 재자원화를 위한 회수기술, 가공기술, 재생기술의 검토 및 장수명화, 박육화 등의 수지개량기술, 성형가공기술이 검토되고 있다. 현재 자동차 각사는 이를 위한 기초물성을 파악하고 있는데, 예를 들면, 일본 이스즈자동차에서는 동종류의 플라스틱 중 옥외 폭로나 촉진 내후시험으로 열화된 샘플의 실차적용시험을 하고 있다. 또한 미쓰비시 자동차에서는 열화를 억제하기 위해 상용화제 등을 조합한 첨가제를 개발하는 등 각사의 연구가 계속되고 있다.

(1) 리사이클성이 우수한 신재료 개발

범퍼는 내충격성, 외관품질, 치수안정성 등 고도의 기본적 물성을 필요로 한다. 일본의 Toyota자동차에서는 Elastomer-Matrix를 기본으로 한 신소재 TSOP(Toyota Super Olefin Polymer)를 개발하여 1991년부터 실용화하고 있다. 일반적으로 수지의 사용과정에서 분자쇄 절단에 의해 열화가 생기지만 TSOP는 Elastomer-Matrix중에 결정을 미세하게 분산시킨 고차구조로 되어있기 때문에 재용융에 의해 높은 물성을 유지할 수 있다. TSOP 범퍼는 경량화 등에 많은 이점을 지니고 있다.

(2) 도장PP범퍼의 리사이클링기술

PP는 장시간 사용에 의한 경시열화도 거의 없고, 회수해서 재사용하는데도 별 문제는 없다. PP도장범퍼는 최근 가장 많이 채용되고 있는 범퍼로서 가장 경량이고, 가공성이 좋으며 가격이 저렴하다는 장점이 있다. 그러나 도장이 되어 있어 그대로 재활용하면 물성저하가 현저하기 때문에 도막을 제거하는 기술개발이 활발히 진행되고 있다. PP범퍼는 폐차에서 분해하기 쉬운 재료이며, 그 중량과 부피가 크기 때문에 환경공해 문제도 크게 대두되어 가장 먼저 재활용해야 할 부품이다. PP범퍼는 그림 1과 같이 50 μ m두께의 열경화성 아크릴-멜라민, 또는 알키드-멜라민 등의 도막이 입혀져 있으며, 프라이머로서 염소화폴리올레핀계, 우레탄엘라스토머계, 아미노폴리에스터계 등이 다양하게 이용되고 있다.



그림 1. 도장범퍼의 단면구조

범퍼 리사이클의 핵심기술은 범퍼 표면에 부착된 열경화성수지인 도막을 어느 정도 완벽하게 그리고 경제적으로 제거하느냐에 달려 있다. 범퍼 소재에 부착된 도장을 별도 처리없이 재활용할 경우 수지 내에 잔류하는 도막편의 영향으로 내충격성 및 신률을 급격히 저하시키는 원인이 될 뿐만 아니라 다른 부품으로 성형시 부품표면에 도막이 노출되어 상품성이 저하되는 결과로 나타난다.

도막제거기술은 화학적 방법과 물리적 방법으로 구분된다. 화학적 방법으로는 알칼리분해법이 사용되어 왔으나 공해 문제로 최근 Toyoda자동차가 개발한 가수분해법과 아울러 Nissan자동차에 의해 개발된 유기염분해법이 실용화되고 있다.

유기염분해법은 독성과 환경오염이 없는 유기염을 에탄올-물 혼합용액에 용해시켜 도막분해제로 사용하는 방법으로 도막제거효과가 우수하면서도 수성이므로 PP기재를 변질시키지 않는 것을 특징으로 한다. 도막분해반응은 유기염 및 알코올의 작용으로 멜라민수지쪽의 가교점을 절단하는 에스테르 교환반응이 주메카니즘이다. 특히 사용 후의 도막분해제 폐액을 원심분리 또는 흡착처리하여 재사용할 수 있어 화학적 방법인면서도 환경친화적인 방법으로 인식되고 있다.

물리적인 도막제거법도 슛블라스트법, 스크린메쉬법, 진동압축법 등 여러 가지 방법이 사용되고 있으나 가장 도막제거율이 높고, PP수지의 손상이 적은 방법으로서 최근 진동압축법이 개발되어 실용화되고 있다. 콤프레샤, 핀밀 등을 사용하는 동 방법은 일본의 EIN사가 개발한 방법으로 현대자동차에서도 이 기술의 개발에 참여한 것으로 알려져 있다. 표 1. 에 도막박리·분해공정의 비교를 하였다.

표 1. 도막박리·분해공정비교

처리방법	제거기구	적용도장계		설비 투자	처리 공수	품질	이차 오염	채산 처리량 (ton/월)
		우레탄	멜라민					
가수분해법	화학분해	△	○	△	△	○	△	50-70
고온알카리 용해법	화학분해 주울응력	○	○	△	△	○	△	50-70
액체사이클론법	비중분리	○	○	△	△	○	△	50-70
압축진동법	진동·압축 원심분리	○	○	△	△	○	○	-
Roll-압연법	전단응력 발열작용	○	○	○	△	○	○	3-5

도막제거 후의 수지물성은 물리적인 방법보다는 화학적 방법이 양호하지만 처리 비용이 많이 드는 단점이 있다. 물리적 방법은 처리 시간이 오래 걸리고 도막제거 효율이 낮은 반면 환경오염이 적고 비용이 낮다는 장점이 있다.

2. ABS수지(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene terpolymer)

ABS수지는 범용플라스틱 중에서도 경제적이고 신뢰성이 높은 중요한 재료로서 가전기구나 자동차를 중심으로 많은 제품에 사용되고 있다. ABS수지의 수명은 일반적으로 잡화 3~5년, 가정용부재 5~10년, 자동차부재 7~10년 정도를 알려져 있으며 현재에는 사용 후 폐기 ABS제품의 리사이클 실용화 예는 거의 없다. 미국 General Electric 플라스틱 (GEP)사의 자회사인 Polymer Land Inc.는 ABS수지, PC 및 PBT계 수지의 회수, 재생에 착수해서 리사이클제품을 AVP(Added Value Products)로서 판매를 개시했다. 또한, 동사는 Luria Brothers사와 제휴해서 회수된 ABS수지(GEABX)의 재생품개발도 진행하고 있다. ABS수지는 다른 수지와 블렌드형태로 실용화되어 있는 것이 많고, 특히 자동차범퍼 및 이륜차 등에 이용하는 도장품이 증가되는 경향이다. ABS수지도 다른 열가소성수지와 같이 모노머나 연료로의 분해재자원화가 고려되고 있지만 그 검토에는 아직 거의 없다. ABS수지는 연소시 총에너지가 다른 수지와 비교해서 비교적 높기 때문에 자원화 비율이 큰 연료화의 검토가 요망되고 있다. 기능성 ABS중 난연화 ABS수지를 재생하면 난연제의 열화에 의해 난연성이 저하되기 때문에 난연재료로서 이용하기 위해서는 다른 강화대책이 필요하다. 할로겐화합물 난연제를 첨가한 ABS수지의 리사이클은 할로겐화합물의 분해에 따른 환경오염의 발생도 예측된다.

2륜차에 주로 사용되고 있는 도장ABS수지는 자동차의 PP범퍼와 같이 상도, 하도의 도장처리가 되어 있다. 내후성의 유지와 외관상품성 향상의 관점에서 2액경화형 아크릴-우레탄도료나 아크릴-에폭시도료가 도장되어 있다. 이 도장 ABS수지는 ABS와 도막의 밀착력이 대단히 높기 때문에 분쇄시 도막의 박리가 어렵고 열경화성인 도막은 용융여과시 스크린메쉬를 통과한 도막편이 이물질로 되어서 성형품에 잔존하므로 충격강도가 매우 낮아지게 된다. 따라서 Honda에서는 다음과 같은 기술을 개발하여 2륜차 외장카바로 사용하는 기술을 개발하였다. 이방법은 기계적인 도막제거기술로서 와류충돌형 미분쇄기로 분쇄하면 얻어진 입자의 입경에 차이가 생긴다는데 착안한 것이다. 분쇄입자는 도막이 붙어있는 대경입자, 미세화된 도막입자가 분급 제거된다. 또한 repellent시에도 메쉬여과로 잔존도막을 제거할 수 있어 도막제거율은 97%에 달한다. 충격강도는 목표요건을 만족하지만, 외관품질이 요구레벨에 도달하지 못하고 있으나 리사이클ABS수지를 신재ABS수지에 혼합해서 재생이용하는 방법에서는 리사이클재의 혼

합비율이 30%이하에서는 2륜차의 외장카바로서의 재이용도 가능할 정도의 외관과 충격 강도를 나타내고 있다. Honda에서는 스포일러 등의 재료로 이 혼합재를 실용화하고 있다.

3. 폴리아미드(PA, Nylon)

PA는 알로이 이외에도 복합재료의 매트릭스로서도 많이 이용되고 있다. 강화나일론에서는 유리섬유·광물계 충전제 등이 혼련되어 있고, 폴리머 알로이에서는 PPO, ABS, 폴리올레핀 등과 주로 배합되어 있어서 내열성 혹은 내충격성 등의 개량이 가능하다. 이와같이 PA는 점차 복합화되어가기 때문에 고순도품의 분별회수가 곤란하다.

나일론은 비교적 고가의 수지이므로 소재로서의 재활용법이 주로 검토되고 있다. 특히, 상용화제 등을 이용한 알로이형태의 재생플라스틱으로서 리사이클하는 방법이 경제적인 면에서도 가능성이 매우 높다. PA의 chemical 리사이클은 glycol 분해 및 가수분해법도 검토되고 있다. 예를 들면 Ford 사의 시트에 사용되고 있는 PA류는 아펜 공과대학에서 개발된 glycol법으로 재생 polyol로 변환시켜서 그 일부를 차체의 공동 단면재의 foam 삽입처리를 위해 재이용하고 있다.

유럽에서는 화학계 대기업 몇 개 회사가 공동으로 폐자동차로부터 배출되는 플라스틱의 재이용방법에 대해서 검토를 하기로 하고 플라스틱 종류별로 분담을 하였는데 PA는 Bayer가 담당하기로 하였다.

4. 폴리우레탄(PU)

PU foam을 대별하면 연질, 반경질, 및 경질의 3종류가 있다. 이들을 이용한 Material 리사이클은 PU 그대로 재생 이용하는 기술로서 PU만을 재생하기 때문에 산업 폐기물의 처리에 이용되고 있다. 그 중 열프레스 성형법에서는 분쇄, chip화 또는 slice된 PU 회수품을 접착제를 일절 사용하지 않고 가열 압축하는 것만으로 성형 가공하는 방법이다. 이것은 PU가 160~220℃에서 열가소성을 띄고 가압에 의해 자기 접착하는 성질을 이용한 성형기술이다. 이 방법에 의해 연질 foam이 Mat, 시이트 및 탄성상재로, RIM bumper가 Mat guard나 air deflector로 재생이용되고 있다.

접착프레스 성형법에 의한 Material 리사이클은 PU 회수품을 분쇄, chip화해서 PU계 접착제를 균일하게 도포시키고 금형에 충전한 후 가열경화해서 성형하는 방법이다. 이

방법에 의해 연질 foam이 시트 쿠션, 센터암 레스트, 상재 방음재나 카페트 언더레이로, 경질 foam이 파셀셀프나 단열보드로 경질 polyisocyanurate foam이 particle board로, RIM bumper가 Mat guard 또는 투수형 tennis court로 재사용되고 있다. 충전제용의 PU회수품을 분쇄해서 신PU와 혼합하여 elastomer 등의 증량재, 개질재 또는 강화재로서 사용하는 방법으로서 연질 foam이 시이트 쿠션으로, 경질 foam이 경량 mortar로, 반경질 foam이 반경질 foam으로, RIM bumper가 그라운드재나 자동차 bumper로 재사용되고 있다. 압출성형법에 의한 Material 리사이클의 예로서는 가교도가 낮은 PU를 분쇄해서 열가소성 플라스틱과 혼합 후 압출 또는 사출성형해서 재이용하는 방법이 사용되고 있다. 이 경우 반경질 foam이 자동차 battery tray로, RIM 제품이 카페트 언더레이로 재이용되고 있다. PU foam은 탄성과 내구성, 성형성 등에서 타 재료에 비하여 우수한 성능을 보유하고 있으며 seat에서 요구하는 각종 성능을 만족시킴으로서 seat용 pad로서 확고한 위치를 점유하고 있는 재료이다. 통상 자동차 구성재료 중 PU foam이 차지하는 중량은 약 20kg으로서 이 중 seat용 pad재가 14kg 정도 차지한다. 이 재생재료는 국내회사에서 일부 차종에도 floor panel의 흡차음재, head rest, arm rest 등 많은 부품에 적용되고 있다. 한편, 일본 통산성의 페플라스틱 21세기 비전에 의하면 21세기 초에는 페플라스틱 중 70%를 Energy 리사이클, 20%를 Material 리사이클 한다는 목표가 설정되어 있다.

5. 폴리카보네이트(PC)

일본에서는 미쓰비시 플라스틱이 폐재 리사이클회사를 합병해서 PET 또는 PC/알루미늄 복합재료 등의 페플라스틱의 리사이클을 실시하고 있다. 플라스틱은 여러번 재이용할 수 있는 것이 아니고, 재이용시 열이력에 의한 품질의 저하가 일어난다. 재생PC는 열열화되기 때문에 분자쇄가 절단되어 분자량이 저하되므로 멜트 flow 값이 상승한다. 따라서, 기계적강도 중 아이조드 충격강도와 굴곡강도가 재생횟수가 많아질수록 저하된다. PC와 폴리에스테르계 수지와를 주성분으로 하는 폴리머 알로이의 재생에서도 100% 재생을 반복하면 흐름값이 급격하게 증가하고 충격강도도 3회 째부터 크게 저하되고 있다. 그 원인은 주성분인 PC와 폴리에스테르계 수지가 재생반복해서 미량의 수분에 의하여 가수분해를 일으키고 분자량이 저하되었기 때문이다. 그러나 20% 재생 혼합에서는 흐름값이나 충격강도의 변화는 거의 나타나지 않는다. Material 리사이클링에서 열화의 큰 문제점이었던 가수분해를 이용하는 Chemical 리사이클링이 실용화되고 있다. PC는 화학구조상 가수분해에 의해 모노머로 환원되는 Chemical 리사이클링의 방법이 가능하다. PC는 물, 알칼리 및 산 존재하 고온고압에 의한 가수분해에서 Bisphenol A 모노머와 탄산으로 분해된다. 생성된 bisphenol A는 다시 phosgen 또는 diphenyl carbonate와 반응해서 순수한 PC로 재생 가능하다.

6. 기타(FRP, PET, POM, MPPPO 등)

과거에는 자동차용 수지계재료로서 SMC가 다량 사용되어 왔으나 최근 재활용문제가 대두되면서 점차 그 수요는 감소 경향이다. 미국에서는 플라스틱공업협회(SPI)산하 SMCAA가 타용도의 FRP보다 자동차용 FRP재료를 중심으로 리사이클사업을 수행하고 있다. 분쇄공장인 Phenix Fiber Glass사에서 회수된 유리섬유는 주로 BMC에 이용되고 있고 분체는 경량필터로서 SMC 등의 성형에 이용되고 있다. 일본에서도 폐FRP의 분체를 SMC등에 필러로 재사용하고 있지만 사용량에 한계가 있어 타 용도를 찾는 데 몰두하고 있다. 현재 건설자재등으로 이용하는 사업동향이 보고되고 있다. 유럽에서는 프랑스 Valcor사가 자동차용 FRP부재에 대해서 “수지·유리섬유의 원료로부터 부품, 어셈블리, 그리고 리사이클까지”를 표방하면서 심도있게 재활용사업에 임하고 있고 또 다른 유럽회사인 독일의 Ercom사의 FRP리사이클사업보다도 철저하다고 알려져 있다. 독일에서는 지금까지 매터리얼리사이클을 중시해 왔지만, 향후 에너지리사이클도 조건부로 승인해주고 있다. 물리적 재활용외에도 화학적 재활용, 에너지 재활용 등도 개발되고 있다. 미쓰비시중공업에서는 FRP의 무공해연소처리장치를 개발하여 잔사인 유리섬유에도 카본이 부착되지 않는 것을 특징으로 발표한다. 이방법은 부분산화가스화처리법이라는 프로세스로서 반응조건에 따라서는 메탄올도 생산할 수 있다.

PET의 재사용에 있어서 일반폐기물에 혼합된 PET병 등 사용 후 폐기제품의 회수·재이용은 꽤 진전되고 있지만 폐기된 PET의 순도에도 한계가 있고 고급 grade에의 사용은 순도·위생상의 문제가 따른다. 이 때문에 PET를 해중합해서 모노머로 다시 재이용하는 방법이 검토되고 있다. PET의 경우 해중합법이 3종류가 있어서 각각에서 얻어진 모노머는 테레프탈 산(TPA), 테레프탈산 디메틸(DMT), 비스하이드록시테레프탈레이트(BHT)이다. TPA는 수용액에 의해 가수분해법으로 얻어지고, DMT는 메탄올에 의한 glycolysis로 얻어지며, 에틸렌글리콜에 의한 glycolysis 방법으로 BHT가 얻어진다.

폴리아세탈(POM)은 폴리아미드 및 폴리카보네이트(PC)와 더불어 3대 엔지니어링 플라스틱으로서 응용분야로서는 전기·전자기기 및 자동차·운송기기 분야의 소형 정밀부품이 많기 때문에 리사이클에 관한 정보가 그리 많지는 않다. 폴리페닐렌 에테르도 최근 급격하게 생산량이 신장된 수지이지만 호모폴리머로서는 별로 사용하지 않고 변성 PPE(MPPPO)로서 이용하고 있기 때문에 리사이클에 관한 정보가 적은 편이다. 따라서, POM, PPE의 분별·회수가 용이한 대책의 확립이 필요하고 부품의 설계단계부터 DFD(design for disassembly)의 추진이 주요한 과제라고 생각된다.