플라스틱 폐기물의 열적, 생물학적 및 고도산화공정을 통한 분해 연구

Thermal Treatment, Biodegradation, and Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Plastic Waste

곽영우 · 남창우 │ Youngwoo Kwak · Changwoo Nam

1. 서론

매년 증가하는 플라스틱 사용량과 함께 폐플라스틱의 발생량 또한 지속적으로 증가하는 추세이다. 폐플라스틱을 효율적으로 처리하고 관리하는 방안은 생분해성 플라스틱 개발 연구와 더불어 주요한 사회적 관심사로 대두되고 있다.^{1,2} 폐플라스틱은 일반적으로 수거 후에 매립 또는 소각 등의 과정을 거치게 된다. 폐플라스틱을 매립할 경우 플라스틱에서 흘러나온 유해 성분이 토층으로 흘러 들어가 지하수를 오염시킬 수 있고, 소각할 경우 다 이옥신과 같은 독성 화합물이 대기 중으로 방출되기도 한다. 최근에는 폐플라스틱의 종류에 따라서는 선별과정을 거 쳐 재활용(recycling)되거나 새사용(upcycling)되는 비율이 높아지고 있다. 하지만, 재활용 및 새활용은 초기 단 계에서의 플라스틱 종류 분류, 세척 및 정제 등에 들어가는 비용 소모가 크며, 재활용되는 플라스틱의 종류 또 한 제한적이라는 문제가 있다.³

폐플라스틱의 환경 위해성을 줄이고 에너지 또는 원재료로 활용하기 위해서는 저분자 형태로 플라스틱을 분해하는 것이 필수적이다. 하지만 플라스틱은 안정적인 화학적 결합으로 이루어져 있기 때문에 이러한 결합을 끊어내기 위해서는 고온 처리와 분해 과정이 필요하다. 일반적으로 플라스틱을 고온, 고압, 무산소 환경에서 열분해하면 가연성 가스, 연료유 및 고체 형태로 변환되게 된다.⁴⁻⁶ 이렇게 생성된 가스 및 오일은 분리 과정을 거쳐 연료나 모노머로 전환될 수 있으며, 고체는 다공성을 가진 형태로 변환된다. 기존의 플라스틱 열분해 공정은 약 350-700 ℃에서 진행되는데, 열분해 조건에 따라서 유해 물질이 발생할 수도 있다.^{7.8} 또한, 기존의 열분해 공정으로 플라스틱을 열분해할 경우 플라스틱의 종류에 따라서 얻어지는 오일의 발열량에 큰 차이를 보이게 된다.⁹ 따라서 증가하는 폐플라스틱을 효율적이고 안전하게 처리하기 위해서는 기존 플라스틱 열분해 공정을 획기적으로 개선할 수 있는 방안에 대한 연구가 필요한 상황이다.¹⁰⁻¹²

최근까지 폐플라스틱의 효율적인 전환을 위해 혼합열분해와 촉매 등을 이용하거나, 낮은 에너지 소모를 통해 효율적으로 폐플라스틱을 오일화하게 하는 열수액화 공정 등이 연구되고 있다. 또한 미생물과 효소를 이용할 경우 폐플라스틱을 상온, 상압에서 비교적 쉽게 생물학적으로 분해 가능하기 때문에 경제적이면서도 환경 친화적인 방안이라고 볼 수 있다. 뿐만 아니라, 고도산화공정(advanced oxidation process, AOP)을 이용해 폐플라스틱을 분해할 경우 다양한 자유 라디칼 생성을 이용하여 고분자 사슬을 쉽게 산화하여 분해할 수 있고 이를 통해 양한 형태의 유기 물질로 전환이 가능하다.¹³⁻¹⁶ 따라서 본 특집에서는 최근까지 연구되고 있는

Author

곽영우 2023

2023-현재

전북대학교 유기소재섬유공학과 (학사) 전북대학교 탄소융복합재료공학과 (석사과정)



Penn State Univ. 재료공학과 (박사) Penn State Univ. 재료공학과 (Post-Doc.) 포항공과대학교 화학공학과 연구교수 전북대학교 유기소재섬유공학과 부교수

Department of Carbon Composites Convergence Materials Engineering, Jeonbuk National University, 567 Baekje-daero, Deogjin-dong, Deokjin-gu, Jeonju, Jeonbuk, 54896, Korea E-mail: cun120@jbnu.ac.kr

폐플라스틱 분해 연구들을 소개하고, 효과적인 연료 및 모노머 전환과 관련된 전반적인 연구 특성들에 대하여 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 새로운 열처리 분해 방법

플라스틱은 탄소와 수소를 주쇄로 한 안정적인 화학적 결합으로 인해 열처리 방법으로 분해할 경우 높은 온도가 필요하다. 일반적인 플라스틱의 열분해 공정은 500 ℃ 이상의 온도와 무산소 조건에서 진행된다.¹⁷ 고온에서는 고분자 사슬의 크래킹(cracking)에 필요한 활성화 에너지를 충족하므로 플라스틱의 긴 사슬 분자는 더 짧고 덜 복잡한 분자로 분해된다. 이러한 열분해 공정을 거치면 플라스틱은 가연성 가스 및 액체 오일을 만들게 되고 몇몇 고분자는 열분해할 때 탄소성 char를 형성한다.¹⁸⁻²⁰

플라스틱은 열분해를 통해서 휘발유나 디젤과 같은 연료유나 저분자량의 오일 등으로 전환될 수 있다.¹⁹ 이때 얻어지는 오일은 열분해에 사용된 폐플라스틱의 종류에 따라서 발열량 (calorific value, MJ/kg)이 달라지게 된다. 폴리프로필렌 (polypropylene, PP)과 폴리스티렌(polystyrene, PS) 열분해 시 형성된 오일의 발열량은 각각 40.8, 43 MJ/kg인 반면, PET(polyethylene terephthalate)와 PVC(polyvinyl chloride)의 열분해에서 나온 값은 각각 22.07, 22.26 MJ/kg으로 발열량 차이가 큰 것을 확인할 수 있다. 22,23 이러한 차이는 고분자 사슬 내에 존재하는 산소와 염소에 의한 영향으로 이러한 분자가 들어있는 오일의 발열량이 낮아지게 된다.²⁴ 열분해를 통해 얻어진 연료유 중 일부는 휘발유와 디젤의 발열량인 43.4-46.5, 42.8-45.8 MJ/kg와 유사한 값을 보여 대체 연료유로 사용가능하다. 하지만 일반적으로 폐플라스틱 열분해를 통해 얻어진 오일은 옥탄가가 낮고 올레핀이 많아 추가적인 분류나 정제를 해야만 연료유로 사용이 가능하다.25

최근에는 일반적인 폐플라스틱의 열분해 이외에도 혼합 열분해공정이나, 촉매가 첨가된 반응기 설계를 기반으로 한 연구들이 진행되고 있고, 효율적으로 오일 변환이 가능한 열수액화 공정도 연구되고 있다.

2.1.1 혼합열분해(co-pyrolysis)

혼합열분해는 플라스틱에 바이오매스를 혼합하여 열분해하는 공정으로 기존의 고온 열처리 방법에서 큰 공정변화 없이 형성되는 오일의 성분이나 수율을 변화시킬 수 있는 열분해 기술이다. 혼합열분해는 플라스틱과 바이오매스의 상호작용으로 인해 단일 원료의 열분해와는 다른 특성을 나타낸다. 이 상호 작용에 의한 시너지 효과의 정도는 다음 식(1), (2), (3)을 통해 계산 값(*Cal*_v)과 실험값(*Exp*_v)의 차이로 정의할 수 있다.²⁶

Synergistic effect(%) =
$$\frac{|Exp_V - Cal_V|}{Cal_V} \times 100$$
 (1)

$$Cal_V = T_P \times P + T_B \times B \tag{2}$$

$$T = \frac{\text{Output amount}}{\text{Input amount}}$$
(3)

여기서 *T_P*, *T_B*는 각각 독립된 플라스틱과 바이오매스의 열분해 생성물의 전환율이고 *P*와 *B*는 플라스틱과 바이오매스의 투입량(*T*)이다. 혼합열분해는 플라스틱 고분자 사슬에 있는 수소를 바이오매스에 공여하여 바이오매스의 열분해에 의한 생성물을 안정화시켜 열분해 시 생성되는 오일의 수율을 증가시킨다. 또한, 열 안정성이 낮은 바이오매스에서 생성된 라디칼은 플라스틱의 고분자 사슬 분해를 촉진한다.²⁷

Lan 그룹에서는 고정층 반응기를 이용하여 목질 바이오 매스인 소나무와 PP 및 PVC의 혼합열분해가 오일 조성에 영향을 미치는 효과를 연구하였다(그림 la).²⁸ 소나무와 플라스틱(PP 및 PVC)의 혼합열분해에서 PP의 함량이 증가할수록 예상 값보다 3.7-4.2% 높은 오일 수율을 얻었으며. PVC 함량이 증가할수록 7.2-14.4% 낮은 오일 수율을 얻었다. 또한, 오일의 특성에 대한 평가에서는 혼합열분해 중 PP의 함량이 증가하면 H/C 비율이 증가하는 경향(2.1-6.9%)을 보였고, PVC 함량이 증가하면 H/C 비율이 감소(5.3-26.3%)하는 경향을 나타냈다. 따라서, 바이오매스와 플라스틱의 시너지 효과로 인해 PP 첨가로 더 낮은 비율의 방향족성 오일을 생성하게 되고, PVC 첨가는 높은 비율의 방향족성 오일을 생성하였다. PP와 PVC의 첨가는 생성된 오일의 산소 함량을 각각, 19.5-44.0% 및 22.1-48.6% 감소시켰는데, 이러한 결과는 바이오매스와 플라스틱의 상호작용으로 인해 생성되는 오일의 산소와 수분 함량을 감소시키고, 오일의 연료유로서의 품질이 향상되었음을 설명하고 있다.

2.1.2 열촉매 공정(Thermocatalytic process)

플라스틱 열분해 공정에 촉매를 첨가하면 활성화 에너지를 낮추어 플라스틱 폐기물의 분해를 촉진하고 오일 생산량을 증대시키며, 생산된 오일의 품질도 향상시키게 된다.^{29,30} 열촉매 공정(그림 1b)²⁵은 사용되는 촉매의 종류에 따라 열분해 오일의 조성이 달라질 수 있으며, 활성 알루미나 촉매, 전이금속 촉매 및 제올라이트 등 여러 유형의 촉매가 연구되고 있다.³¹

Nizami 그룹은 천연 제올라이트와 합성 제올라이트 촉매가 PS, PE 및 PP 열분해 시 플라스틱과 촉매의 조합에 따라 생성되는 오일의 수율과 주요 성분이 달라짐을 보고했다 (표 1).³² PS로부터 생성된 오일의 경우 천연 제올라이트 촉매를



그림 1. (a) 혼합열분해의 고정층 반응기 및 실험 개략도, (b) 플라스틱의 촉매 분해 과정, (c) 열수액화에 의한 PP의 전환과정 모식도: (1) 해중합, (2) 사슬 절단, (3) 수소화/포화, (4) 고리화, (5) 방향족화, (6) 가스화, (7) 탈수소화.

표 1. 천연 및 합성 제올라이트 촉매를 사용한 열분해 오일 수율 및 주성분

| 플라스틱 | 촉매종류 | 수율(%) | 주성분 |
|------|------|-------|------------------------|
| DC | 천연 | 54 | 에틸벤젠 |
| ٢J | 합성 | 50 | α -메틸 스티렌 |
| | 천연 | 14 | 1,3-디에테닐벤젠 |
| PP | 합성 | 26 | 테트라코사메틸- 시클로도데카실록산 |
| PE | 천연 | 16 | 스티렌 |
| | 합성 | 16 | 1,3,5,7-사이클로 옥타테트라엔 |

사용할 경우 에틸벤젠 함량이 60.8%로 나타났으나, 합성 제올라이트 촉매를 사용하였을 경우에는 에틸벤젠이 10% 생성하였다. 다른 성분들에서도 천연 및 합성 제올라이트 촉매에 대한 영향이 관찰되었는데, 벤젠의 경우에는 각각 38% 및 16.3%의 함량차이가 있었다. 천연 및 합성 제올라이트과 함께 사용한 열촉매 공정을 거친 오일의 발열량은 PS의 경우 각각 41.9 및 40.6 MJ/kg, PE의 경우 45.0 및 41.0 MJ/kg, PP의 경우 41.7 및 42.2 MJ/kg이었다. 디젤이 지니는 발열량 (40.2-45 MJ/kg)과 유사한 값을 보이기 때문에, 혼합 촉매를 이용해서 얻어진 오일이 연료유로 사용 가능하다는 것을 보여주는 값이라고 할 수 있다.

2.1.3 열수액화(Hydrothermal liquefaction)

열수처리는 밀폐된 반응기에서 초임계수를 사용하는 열화학 해중합 방법이다. 초임계수는 높은 확산도, 용해도 및 낮은 점도를 가지므로 용매 역할을 하여 균일한 반응 환경을 조성한다.³³ 초임계수를 형성할 때 물은 상 변화가 없으므로 공정을 진행하는데 필요한 에너지가 적다. 높은 압력 조건 (7-30 MPa)으로 인해 기존 온도보다는 낮은 280-450 ℃ 부근에서 열분해가 진행된다.³⁴ 따라서 폐플라스틱을 열수 액화 기술로 분해할 경우 효율적으로 연료 및 가스 물질로 전환할 수 있다.

Wang 그룹은 PP를 초임계수와 함께 반응시켜 오일로 전환하였다(그림 1c).³⁵ 0.5-6시간 동안의 반응을 통해 PP를 오일화하였다. 0.5-1시간동안 반응시킨 경우 약 90-91 wt%의 오일이 생성되었다. 열수액화를 통한 오일 전환은 초임계수의 라디칼 안정화 효과로 인해 코크스 형성을 최소화하여 고체 잔류물이 거의 남지 않았고, 반응 시간 조절을 통해서 가스로 전환되는 양도 최소화할 수 있었다(그림 2a). 초임계수와의 반응 시간 증가에 따라 불포화 지방족의 비율은 93%에서 49%로 크게 감소한 반면 고리형 화합물, 포화 지방족 및 방향족의 비율은 각각 35%, 4%, 3% 증가하였다. 본 결과를 통해서 불포화 지방족은 반응 시간에 의존하여 주로 고리화에 의한 전환이 일어났음을 알 수 있다(그림 2b). 특히 PP에서 열수액화로 얻어진 오일은 산소함량이 0.6 wt%보다 낮아 높은 발열량(48-49 MJ/kg)을 나타냈다. 따라서, 본 연구



그림 2. (a) 열수액화에 의한 반응 시간 별 PP의 수율 변화, (b) 425 °C에서 반응 시간에 따라 변환된 오일의 화학적 조성.

| Ŧ | 2. | 폐플라스틱의 | 생물학적 | 분해 | 조건 |
|---|----|--------|------|----|----|
|---|----|--------|------|----|----|

| 플라스틱 | 온도(°C) | 분해조건 | 분해율(%) | Ref. |
|------|--------|------------------------------------|--------|------|
| PLA | 45-55 | 미생물 | 68 | 36 |
| PP | 25 | T. molitor | 20.4 | 37 |
| LDPE | 45 | Enterobacter spp., Pantoea spp. | 81 | 38 |
| PET | 72 | ICCG, WCCG | 90 | 39 |

결과들을 통해서 초임계수가 효과적인 열분해 반응 매체가 될 수 있음을 증명하였고, 물이 반응물로 반응에 참여하지 않아 최종 생성된 오일의 산소함량이 낮아 고품질의 오일을 얻을 수 있었다.

2.2 생물학적 분해

일반적으로 열분해 및 가스화를 포함하는 열처리 경로는 많은 양의 에너지가 소모되며, 고온, 고압의 공정을 필요로 한다. 이와 달리 플라스틱을 분해하는 미생물과 효소의 경우, 플라스틱을 상압 및 상온 조건에서 생분해시킬 수 있고, 유용한 화학 물질로도 회수할 수 있어 친환경적인 기술로 관심을 얻고 있다(표 2). 생분해에 대한 큰 저항력을 지닌 기존 석유 기반 플라스틱의 대체할 수 있는 물질로 최근들어 폴리카프로락톤(polycaprolactone, PCL)과 바이오 원료 기반의 생분해성 폴리유산(polylactic acid, PLA)이나 폴리 하이드록시알카노에이트(poly hydroxy alkanoates, PHA) 등의 다양한 플라스틱이 연구되고 있다.

생분해성 플라스틱은 기반 원료에 따라 구분되는 것이 아닌, 생분해성을 지니는 고분자의 골격에 의해서 결정된다. C-O 결합을 지닌 고분자(PCL, PLA 및 PHA)는 가수분해가 가능하며, 미생물과 효소에 대한 저항성이 낮다. 반면, C-C 골격으로 이루어진 플라스틱(PE, PP, PVC 및 PS)은 가수 분해가 어려워 미생물과 효소에 의한 분해가 어렵다.

2.2.1 비가수분해성 플라스틱의 분해

비가수분해성 플라스틱은 가수분해에 유리한 에스테르 결합 등이 없기 때문에 생분해되기가 어렵다. 하지만 플라스틱의 분해는 고분자의 물리화학적 특성(분자량, 분자 구조, 결정화도) 뿐만 아니라, 햇빛, 온도 및 습도와 같은 환경적 요인에도 영향을 받는다.⁴⁰ 따라서 자외선이나 열처리 등을 이용하여 생분해 성능을 증가시키기 위한 연구들도 진행되고 있다.^{40,41}

Xia 그룹은 장내 미생물중 하나인 슈퍼웜(Zophobas atratus)이 스티로폼을 분해할 수 있음을 연구하였다.⁴¹ 슈퍼웜은 개체마다 0.58 mg/day의 비율로 스티로폼을 섭취하며 성장하였다. 장내 미생물에 의한 섭취된 스티로폼의 해중합 여부를 확인하기 위해, 배설물과 스티로폼을 열중량 분석기(thermogravimetric analyzer)를 통해 분석하였다. 그림 3a에서 볼 수 있듯이



그림 3. (a) 스티로폼과 슈퍼웜 배설물의 열중량 분석 그래프, (b) 시간에 따른 슈퍼웜이 섭취한 스티로폼의 이산화탄소 생성량.

배설물의 TG/DTG 곡선은 1-3 단계로 각각, 150-250 ℃, 250-360 ℃ 및 360-480 ℃에서 중량 손실이 나타나게 된다. 각 단계에서 중량 손실은 14.4%, 19.6% 및 35.4%이었다.

반면 스티로폼은 360-480 ℃에서 98.0%의 급격한 중량 손실 발생이 관찰된다. 열중량 분석 결과를 통해 장내 미생물이 PS를 상당량 분해할 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 해중합의 결과로 슈퍼웜은 16일 동안 최대 36.7%의 PS를 이산화탄소(CO₂)로 전환할 수 있다(그림 3b). 추가로 연구팀은 항생제를 통해 슈퍼웜의 장내 미생물군을 제거할 경우 PS의 해중합 능력이 손상된 것을 확인하여, PS의 전환은 슈퍼웜의 장내 미생물에 의한 것임을 입증하였다.

2.2.2 가수분해성 플라스틱의 분해

에스테르 결합 구조를 포함하는 고분자는 가수분해되기 쉽기 때문에 플라스틱의 전반적인 분해 속도를 가속화할 수 있다. 기존의 플라스틱과 달리 생분해성 플라스틱(PCL, PLA 및 PHA 등)은 에스테르 결합 구조를 포함하고 있으며, 생분해를 통해서 메탄, 이산화탄소, 물 등으로 전환될 수 있다.⁴²⁻⁴⁴

Yoshida 그룹은 *Ideonella sakaiensis* 박테리아를 통해서 PET를 다시 테레프탈산(terephthalic acid, TPA) 및 에틸렌 글리콜(ethylene glycol, EG)로 전환하였다.⁴⁵ 해당 박테리아는 PET를 단계별로 분해할 수 있는 두 가지 효소를 지니고 있으며, 효소를 통해 생성되는 ISF6_4831과 ISF6_0224 효소가 PET 생분해 과정에서 핵심 역할을 하는 것을 밝혔다(그림 4a). PETase는 ISF6_4831로 PET 가수분해에 대해 높은 활성으로 명명되고, MHETase는 ISF6_0224로 PETase의 주생성물인 모노(2-히드록시에틸)테레프탈레이트(MHET)에 대한 높은 가수분해 활성으로 인해 명명되었다. 이들의 PET에 대한 가수분해로 인해서 후에 매끄럽던 표면이 광범위하게 손상 되었으며, 30 ℃에서 6주 동안 둔 PET 필름(60 mg)이 100%에 근접하게 분해한 것을 확인할 수 있다(그림 4b,c). 따라서 *I. sakaiensis* 박테리아는 낮은 온도에서도 PET 필름을 분해하여 TPA와 EG로 회수할 수 있음을 보였다.

2.3 고도산화공정(Advanced oxidation process)

고도산화공정(AOP)은 다양한 자유 라디칼을 생성하여



그림 4. (a) *Ideonella sakaiensis*의 PET 가수분해 경로, (b) 생분해가 진행된 PET 필름 표면의 SEM 사진, 삽입된 사진은 생분해 전 PET 필름의 표면, (c) *I. sakaiensis*에 의한 PET 필름의 분해시간에 따른 질량 변화.

플라스틱의 고분자 사슬을 산화시키거나 최종적으로 광물화를 진행시킨다. 따라서 펜톤 산화 반응, 광촉매 및 전기촉매 공정 등이 고도산화공정에 포함될 수 있다. AOP는 친환경적인 분해 기술로 사용될 수 있지만, 대부분 실험실 조건에서 수행이 되고 있다. 그럼에도 불구하고, AOP는 강한 산화반응에 의해서 플라스틱을 효과적으로 분해할 수 있고, 안정성으로 인해서 주목을 받고 있다. 또한 생성물의 높은 선택성으로 인해서 후처리 공정없이 회수된 물질을 사용할 수 있다.

2.3.1 펜톤 산화공정(Fenton oxidation)

펜톤 산화는 Fe²⁺에 의해서 과산화수소(H₂O₂)가 활성화되어 생성된 하이드록실 라디칼(•OH)에 의해 분해 및 광물화 반응을 진행한다.^{40,47} 과산화수소의 빠른 분해 특성은 온화한 반응 조건에서도 대규모 공정에서 효율적으로 적용될 수 있다. 펜톤 시약으로 생성된 다량의 •OH는 고분자의 C-C 단일 결합을 끊을 수 있다. 이러한 반응은 다음의 식(4-9)으로 표현될 수 있다.²³

$$\operatorname{Fe}^{2^+} + \operatorname{H}_2\operatorname{O}_2 \to \operatorname{Fe}^{3^+} + \bullet\operatorname{OH} + \operatorname{OH}^-$$
 (4)

$$Fe^{2+} + \bullet OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-}$$
 (5)

$$\mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 \longrightarrow \mathrm{Fe}^{2+} + \bullet \mathrm{HO}_2 + \mathrm{H}^+$$
 (6)

 $\bullet \mathrm{HO}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 \longrightarrow \mathrm{O}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O} + \bullet \mathrm{OH}$ $\tag{7}$

$$RH + \bullet OH \to R \bullet + Fe^{2+}$$
(8)

 $R^{+}+O_{2} \rightarrow ROO^{+} \rightarrow \cdots \rightarrow CO_{2}+H_{2}O$ (9)

따라서 고분자 사슬은 펜톤 시약에서 유래된 • OH 로 인하여 최종적으로 CO₂ 및 물로 변환될 수 있다.

Chow 그룹은 높은 에너지가 필요한 열분해 공정 대신 펜톤 산화 반응을 통해 상온, 상압 조건에서 PE를 성공적으로 분해하였다.⁴⁸ 미처리된 PE는 펜톤 공정에 활성화가 되지 않기 때문에, 술폰화 및 Fe¹¹¹그래프팅을 통해 활성화 후 펜톤 공정을 통해 유기산으로 전환하였다(그림 5a).

활성화 여부에 대한 PE의 펜톤 산화 거동은 시간에 따른 중량 손실을 통해 평가되었다(그림 5b). 비활성화된 PE는 펜톤 산화처리 시 2시간이 지나도 변화를 보이지 않았으나, 술폰화된 PE는 10분 이후에 95%까지 급격한 중량 손실을 보였다. 펜톤 산화 반응 후 회수되는 대부분의 유기물질은 카르복실산이었다(그림 5c). 회수된 주성분은 석신산(succinic acid) 33.4%로 나일론 합성에 사용될 수 있다. 따라서, 이들은 PE가 펜톤 산화가 될 수 있는 새로운 공정을 통해서, 온화한 조건에서도 PE를 분해하여 CO₂(26.7%) 및 유기 제품 (73.3%)으로 회수할 수 있었다.

2.3.2 광촉매 산화공정(Photocatalytic oxidation)

광촉매 산화공정은 빛 에너지에 활성화되는 촉매를 이용하여 플라스틱을 저분자 물질로 변환하는 접근법이다. 이 방법은 추가 산화제 없이도 플라스틱을 분해할 수 있으며, 태양광 또는 인공조명(LED 등)과 상온, 상압의 조건에서 진행된다.⁴⁹



그림 5. (a) PE의 분해 과정과 반응 생성물, (b) 활성화된 PE(PESO₃-Fe) 및 비활성화 PE의 펜톤 처리에 따른 중량 손실, (c) PESO₃-Fe의 펜톤 분해 후 회수된 유기물 조성.



그림 6. 광촉매의 주요 진행 단계 모식도.47

따라서, 2차 오염을 방지할 수 있고 적은 양의 에너지로도 플라스틱을 부가가치가 높은 유기 제품으로 회수할 수 있다.

광촉매 공정은 열촉매 조건과 달리 온화한 공정 조건으로 인해 특정 화학 결합의 정확한 활성화에 대한 큰 잠재력을 가지고 있다. 광촉매는 일반적으로 다음의 세 가지 단계 (i-iii)를 통해 활성화된다(그림 6). i) 전자-정공 쌍의 광자 흡수 및 여기, ii) 광 생성된 전하 캐리어의 분리 및 이동, iii) 광 생성 전자 및 정공을 통한 표면 산화 환원 반응. 정공은 물을 산소나 • OH로 산화시킬 수 있으며, 이들은 고분자 사슬 분해에 반응물 역할을 할 수 있다.

Xie 연구팀은 Nb₂O₅ 광촉매의 순차적인 광산화-환원 과정을 통해서 다양한 폐플라스틱(PE, PP 및 PVC)을 C,물질로 선택적 전환을 하였다.⁵⁰ 특히, PE의 경우 광촉매에 의해 40시간 이내에 CO2로 100% 광분해가 되었고, 이는 동일한 촉매에서 곧 아세트산(CH₃COOH)으로 광환원되었다. 따라서 광촉매를 통한 2단계의 폐플라스틱의 분해는 높은 선택성을 지닌 공정이었다. PE, PP 및 PVC는 각각 40, 60 및 90시간 이내에 100% 광분해가 되었으며, 생성물의 총 탄소 몰수는 반응한 플라스틱의 총 탄소 몰수와 거의 동일하였다. 이는 플라스틱은 광촉매에 의해 CO2로 완전히 광분해가 되었음을 보여주었다 (그림 7a). 또한 각 플라스틱의 광분해 과정 모두 아세트산의 발생량도 증가하는 것을 확인할 수 있었다(그림 7b). 이들은 플라스틱에서 유래된 CO₂는 O₂ 및 •OH이 고분자 사슬을 산화시켜 C-C 단일결합의 분해를 유발하여 생성한다고 주장하였다(그림 7c). 반면 아세트산의 생성은, CO₂의 환원에 의해 생성된 • COOH 의 C-C 결합 발생 및 연속적인 양성자화를 통해 최종적으로 완료된다.

2.3.3 전기촉매 공정(Electrocatalytic oxidation)

플라스틱의 전기 촉매 공정에서 플라스틱의 분해는 전극 표면에서 발행하는 •OH에 의한 고분자 사슬의 친전자성 반응 경로를 통해 진행될 수 있다. 이러한 반응은 상온, 상압에서도 가능하며, 전압과 전극의 종류는 플라스틱의 산화에 직접적인 영향을 미친다. 따라서 다양한 전극을 통한 플라스틱의



그림 7. (a) Nb₂O₅ 광촉매에 의한 PE, PP 및 PVC의 CO₂ 수율 및 (b) CH₃COOH의 수율, (c) PE의 광촉매에 의해 진행될 수 있는 C-C 결합의 분해 및 아세트산의 생성 경로.

분해가 연구되고 있다. 플라스틱의 분해로 인한 생성물은 주로 저분자량의 물질들(수소, 알코올, 카르복실산, 에스테르 등)로 회수되고 있다.

Yang 그룹은 TiO₂/C 음극을 이용한 전기촉매 공정으로 PVC의 탈염소화와 분해를 달성하였다.⁵¹ 탈염소화는 음극에서 직접적인 환원 과정을 통해 탈염소화(75%)가 진행되었고, 생성된 •OH에 의해 고분자 사슬의 산화 및 분해(56 wt%)가 유도되었다.

• OH에 의한 분해는 TiO₂/C 음극 표면에서 생성되는 높은 OH 농도에 의해서 달성이 가능하였다. PVC는 전기촉매 반응이 진행됨에 따라 표면이 거칠어지고, 내부의 PVC 부위가 노출 되었다(그림 &a,b). 전기촉매에 의한 PVC의 분해 과정은 그림 &c와 같이 제안되었다. 음극 환원을 통해 PVC의 탈염소화를 유발하기 위해 TiO₂/C 음극에서 직접 전자를 얻었다. 고분자 골격은 OH에 의해 산화되어 C=O 및 -OH와 같은 산소그룹을 포함하는 사슬이 형성된다. 반응이 지속되면, OH의 추가 산화에 의해 2-핵사데칸올, 포름산, 아세트산, 옥살산 디부틸프탈레이트



그림 8. (a) 미처리된 PVC 표면의 SEM 사진, (b) 6시간 동안의 전기촉매 처리된 PVC 표면의 SEM 사진, (c) PVC 분해 과정 개략도.

등의 저분자량을 가진 유기종으로 분해되었고, 최종적으로 이산화탄소와 물로 회수될 수 있었다.

3. 결론

본 특집에서는 폐플라스틱에서 연료유나 부가가치가 높은 유기 물질로 전환할 수 있는 분해 기술들에 대해 다루었다. 열분해는 생분해나 고도산화처리 공정에 비해 고온, 고압 조건에서 진행된다. 그러나 혼합열분해, 열촉매 및 열수액화 공정을 이용할 경우 연료유 전환 효율을 높일 수 있고, 가솔린이나 디젤과 유사한 발열량(최대 48-49 MJ/kg)을 가진 상태로 전환 가능함을 보였다.

플라스틱의 생물학적 분해는 온도와 pH 등에 민감한 미생물과 효소를 통해서 진행이 되어, 비교적 낮은 온도에서도 분해가 진행된다. 생물학적 분해를 위해서는 가수분해가 가능한 에스테르기의 존재가 중요하다. 따라서 생분해성 고분자로 언급되는 PCL, PLA 및 PHA 등은 모두 에스테르기를 가지고 있다. 그럼에도 불구하고, 고분자 골격의 차이에 의하여 서로 다른 분해 거동을 보이기 때문에, 각 플라스틱을 효율적으로 분해하는 미생물이나 효소의 종류와 성장 조건을 최적화해야 한다.

고도산화공정은 상온 및 상압에서 진행할 수 있는 공정으로, 반응 진행 중 생성되는 하이드록실 라디칼과 같은 산화제를 통해서 고분자 사슬이 분해된다. 따라서 본 반응을 통해 선택적으로 알코올, 카르복실산이나 에스테르인 유기 화학종이 생성되며, 이들 반응의 최종 생산물은 이산화탄소와 물로 회수되었다.

이러한 플라스틱 분해 연구들은 기존의 열분해를 통한 폐플라스틱 처리의 단점을 보완할 수 있을 뿐만 아니라, 고부가가치의 물질을 선택적으로 회수할 수 있기 때문에 차후 폐플라스틱 자원화 기술로 유망할 것으로 판단된다.

참고문헌

- S.-J. Park, Y.-H. Kim, W.-H. Lee, and C. Nam, Chemosphere, 303, 135186 (2002).
- J.-H. Eom, Y.-W. Kwak, and C. Nam, *Chemosphere*, 303, 135063 (2022).
- S.-H. Jung, M.-H. Cho, B.-S. Kang, and J.-S. Kim, *Fuel Process. Technol.*, **91**, 277 (2010).
- M. S. Qureshi, A. Oasmaa, H. Pihkola, I. Deviatkin, A. Tenhunen, J. Mannila, H. Minkkinen, M. Pohjakallio, and J. Laine-Ylijoki, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **152**, 104804 (2020).
- L. Cheng, J. Gu, Y. Wang, J. Zhang, H. Yuan, and Y. Chen, *Chem. Eng. J.*, **385**, 123866 (2020).
- K. Murata, K. Sato, and Y. J.Sakata, *Anal. Appl. Pyrol.*, **71**, 569 (2004).

- T. Maqsood, J. Dai, Y. Zhang, M. Guang, and B. Li, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **159**, 105295 (2021).
- W. Li, Z. Bai, T. Zhang, Y. Jia, Y. Hou, J. Chen, Z. Guo, L. Kong, J. Bai, and W. Li, *Fuel*, **340**, 127555 (2023).
- R. Miandad, M. A. Barakat, A. S. Aburiazaiza, M. Rehan, A. and S. Nizami, *Process Saf. Environ. Prot.*, **102**, 822 (2016).
- K. K. Jha and T. T. M. Kannan, *Mater. Today Proc.*, **37**, 3718 (2020).
- M. Olazar, L. Santamaria, G. Lopez, E. Fernandez, M. Cortazar, A. Arregi, and J. Bilbao, *Energy Fuels*, **35**, 17051 (2021).
- Y. Peng, Y. Wang, L. Ke, L. Dai, Q. Wu, K. Cobb, Y. Zeng, R. Zou, Y. Liu, and R. Ruan, *Energy Convers. Manag.*, **254**, 115243 (2022).
- C. F. Chow, W. L. Wong, C. W. Chan, and C. S. Chan, *Waste Manag.*, **75**, 174 (2018).
- C. F. Chow, W. L. Wong, C. S. Chan, Y. Li, Q. Tang, and C. Bin. Gong, *Polym. Degrad. Stab.*, **146**, 34 (2017).
- T. Hori, K. Kobayashi, S. Teranishi, M. Nagao, and T. Hibino, Waste Manag., 102, 30 (2020).
- T. Jiang, X. Zhao, D. Gu, C. Yan, H. Jiang, H. Wu, B. Wang, and X. Wang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **204**, 110208 (2020).
- S. M. Al-Salem, A. Antelava, A. Constantinou, G. Manos, and A. Dutta, *J. Environ. Manage*, **197**, 177 (2017).
- Y. Zhang, G. Ji, C. Chen, Y. Wang, W. Wang, and A. Li, *Fuel Process. Technol.*, **206**, 106455 (2020).
- M. M. Harussani, S. M. Sapuan, U. Rashid, A. Khalina, and R. A. Ilyas, *Sci. Total Environ.*, **803**, 149911 (2022).
- F. Abnisa and W. M. A. Wan Daud, *Energy Convers. Manag.*, 87, 71 (2014).
- 21. J. Walendziewski, Fuel, 81, 473 (2002).
- S. D. Anuar Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. Wan Daud, and M. K. Aroua, *Energy Convers. Manag.*, **115**, 308 (2016).
- J. M. Heikkinen, J. C. Hordijk, W. De Jong, and H. Spliethoff, J. Anal. Appl. Pyrol., 71, 883 (2004).
- M. I. Jahirul, M. G. Rasul, D. Schaller, M. M. K. Khan, M. M. Hasan, and M. A. Hazrat, *Energy Convers. Manag.*, 258, 115451 (2022).
- N. Li, H. Liu, Z. Cheng, B. Yan, G. Chen, and S. Wang, J. Hazard. Mater., 424, 127460 (2022).
- S. B. Engamba Esso, Z. Xiong, W. Chaiwat, M. F. Kamara, X. Longfei, J. Xu, J. Ebako, L. Jiang, S. Su, S. Hu, Y. Wang, and J. Xiang, *Biomass Bioenergy*, **159**, 106415 (2022).
- K. B. Ansari, S. Z. Hassan, R. Bhoi, and E. Ahmad, *J. Environ. Chem. Eng.*, 9, 106436 (2021).
- P. Lu, Q. Huang, A. C. (Thanos) Bourtsalas, Y. Chi, and J. Yan, *Fuel*, **230**, 359 (2018).
- M. Ji, L. Chen, J. Que, L. Zheng, Z. Chen, and Z. Wu, *Process Saf. Environ. Prot.*, **140**, 211 (2020).
- Y. Wang, Q. Huang, Z. Zhou, J. Yang, F. Qi, and Y. Pan, *Energy Fuels*, **29**, 1090 (2015).

- Y. Wang, Q. Huang, Z. Zhou, J. Yang, F. Qi, and Y. Pan, *Energy Fuels*, **29**, 1090 (2015).
- R. Miandad, M. A. Barakat, M. Rehan, A. S. Aburiazaiza, I. M. I. Ismail, and A. S. Nizami, *Waste Manag.*, 69, 66 (2017).
- B. Bai, H. Jin, C. Fan, C. Cao, W. Wei, and W. Cao, *Waste Manag.*, 89, 247 (2019).
- K. Jin, P. Vozka, G. Kilaz, W. T. Chen, and N. H. L. Wang, Fuel, 273, 117726 (2020).
- W.-T. Chen, K. Jin, and N.-H. L. Wang, ACS Sustain Chem. Eng., 7, 3749 (2019).
- M. Karamanlioglu and G. D. Robson, *Polym. Degrad. Stab.*, 98, 2063 (2013).
- S. –S. Yang, M.–Q. Ding, He, L. C.–H. Zhang, Q.–X. Li, D.–F. Xing, G.–L. Cao, L. Zhao, J. Ding, N.–Q. Ren, and W.–M. Wu, *Sci. Total Environ.*, **756**, 144087 (2021).
- S. Skariyachan, V. Manjunatha, S. Sultana, C. Jois, V. Bai, and K. Vasist, *S. Environ Sci. Pollut. Res.*, 23, 18307 (2016).
- V. Tournier, C. M. Topham, A. Gilles, B. David, C. Folgoas, E. Moya-Leclair, E. Kamionka, M.-L. Desrousseaux, H. Texier, S. Gavalda, M. Cot, E. Guémard, M. Dalibey, J. Nomme, G. Cioci, S. Barbe, M. Chateau, I. André, S. Duquesne, and A. Marty, *Nature*, 580, 216 (2020).
- S. Lee, Y. R. Lee, S. J. Kim, J. S. Lee, and K. Min, *Chem. Eng. J.*, **454**, 140470 (2023).
- 41. A. K. Chaudhary, K. Chaitanya, and R. P. Vijayakumar, Arch

Microbiol., 203, 2183 (2021).

- S. Bonhomme, A. Cuer, A. M. Delort, J. Lemaire, M. Sancelme, and G. Scott, *Polym Degrad Stab.*, 81, 441 (2003).
- Y. Yang, J. Wang, and M. Xia, *Sci. Total Environ.*, **708**, 135233 (2020).
- N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, and J. E. Nava–Saucedo, *Chemosphere*, **73**, 429 (2008).
- D. C. Ashworth, P. Elliott, and M. B. Toledano, *Environ Int.*, 69, 120 (2014).
- J. Wang and H. chao Wang, Sep. Purif. Technol., 187, 415 (2017).
- H. M. Feng, J. C. Zheng, N. Y. Lei, L. Yu, K. H. K. Kong, H. Q. Yu, T. C. Lau, and M. H. W. Lam, *Environ Sci. Technol.*, 45, 744 (2011).
- C. -F. Chow, W. -L. Wong, K. Y. -F. Ho, C. -S. Chan, and C. -B. Gong, *Chem. - A Eur. J.*, **22**, 9513 (2016).
- S. Chu, B. Zhang, X. Zhao, H. S. Soo, F. Wang, R. Xiao, and H. Zhang, *Adv. Energy Mater.*, **12**, 2200435 (2022).
- X. Jiao, K. Zheng, Q. Chen, X. Li, Y. Li, W. Shao, J. Xu, J. Zhu, Y. Pan, Y. Sun, and Y. Xie, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 15497 (2020).
- F. Miao, Y. Liu, M. Gao, X. Yu, P. Xiao, M. Wang, S. Wang, and X. Wang, *J. Hazard. Mater.*, **399**, 123023 (2020).