



페폴리스틸렌의 모노머 환원장치 개발

Reduction of Disposed Polystyrene into Monomers

神山隆 / 도시바플랜트 건설(주) 기술개발센터

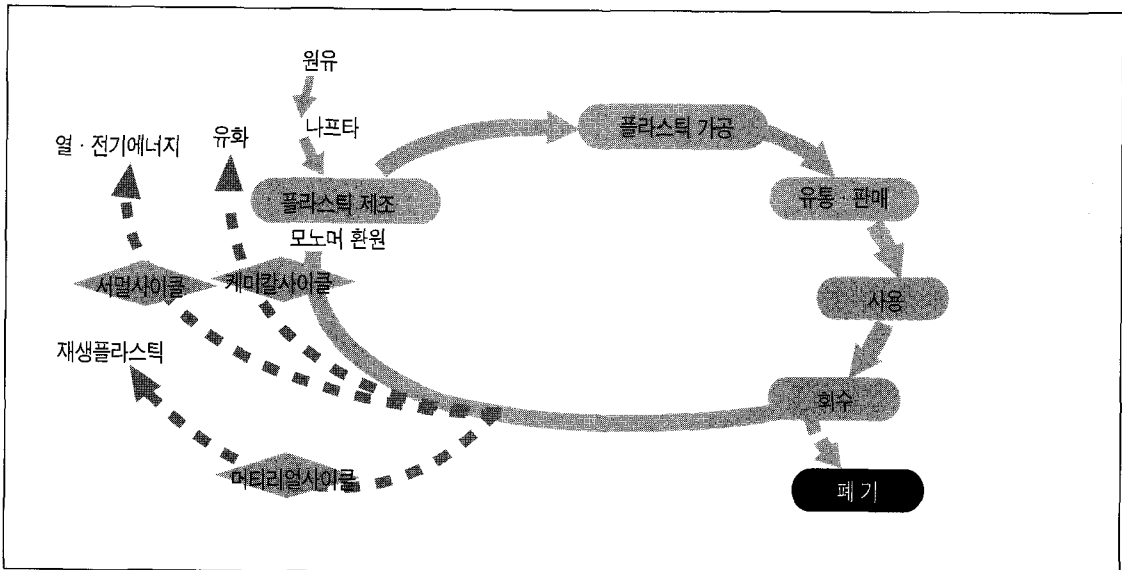
1. 배경

폐플라스틱 처리는 소각부터 매립까지 자원순환형 리사이클로 순환되고 있으며, [그림 1]과 같이 플라스틱의 리사이클에는 몇 개의 분류가 있다.

소각해서 에너지를 회수하는 서멀(thermal) 리사이클, 유화나 제철소의 고로원료 등에 이용하는 케미칼 리사이클, 가열 용융해 재생품으로 하는 머티리얼(material) 리사이클 등이 있다.

단일종류에 분별되어 있지 않는 페폴리스틸렌

[그림 1] 각종 리사이클 방식의 흐름



의 경우에는 서멀 리사이클이나 케미칼 리사이클이 이용된다.

한편, 단일 종류의 플라스틱이 분별된 경우에는 머티리얼 리사이클이 실시된다. 머티리얼 리사이클은 역사도 깊고 실적도 있는 유효한 방법이지만 폐플라스틱의 오염상태가 중요하다고 하겠다.

예를 들어 생산단계부터 발생하는 것은 오염되어 있지 않아 문제가 없지만 일단 시장에 유통되어 사용된 것은 오염으로 품질저하의 문제가 된다.

이런 경우에는 특수한 용도로 이용돼 버진(virgin) 원료와 배합 등이 이뤄지지만, 그 적용에는 한계가 있다.

이에 대해 중합원료인 모노머(Monomer)로의 리사이클은 머티리얼 리사이클이 할 수 없는 종류정제에 의해 고품질화가 가능하며, 다소 오염되어 있어도 기존 플라스틱제품의 원료로 이용될 수 있는 완전한 순환형 리사이클을 형성할 수 있다.

플라스틱은 수많은 종류가 있지만 모노머로 리사이클 될 가능성은 한정돼 있다.

범용수지인 폴리스틸렌은 열분해에 의해 모노머로 전환되고 대량으로 사용되기 위한 모노머 리사이클의 가능성이 있다.

현재 비교적 대량생산 되고 있는 플라스틱 중에서 가능성이 있는 것은 폴리스틸렌과 PET뿐이다.

스틸렌 모노머는 폴리스티렌의 중합원료로 폴리스틸렌 뿐만 아니라 ABS, AS, SBR, 불포화 폴리에스테르, 도료 등의 폭넓게 사용되고 있다.

위와 같은 배경으로 폐플라스틱을 스틸렌모노머로 리사이클하는 장치를 개발했다.

2. 폴리스틸렌

[그림 2]는 폴리스틸렌의 일본 출하량의 내역을 나타내고 있다.

연도에 따라 다소 다르지만 일본 국내출하량의 약 2/3가 발포스티롤과 용기포장이며, 나머지가 가전, 잡화, 기타 등이다.

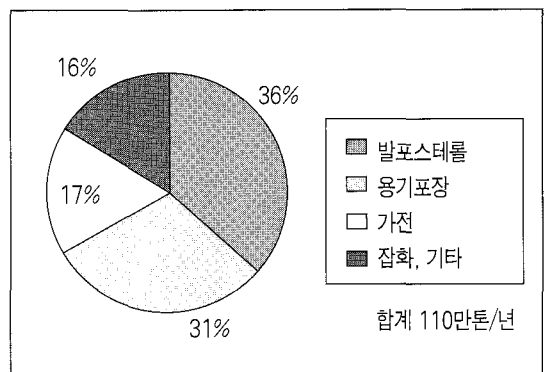
모노머로 리사이클을 하기 위해서는 폴리스틸렌 폐기물을 분리수거 할 필요가 있다.

일반적으로 플라스틱은 외관상으로 종류를 식별할 수 없다.

그러나 발포스티롤은 외관상으로 구별하는 것이 가능하다.

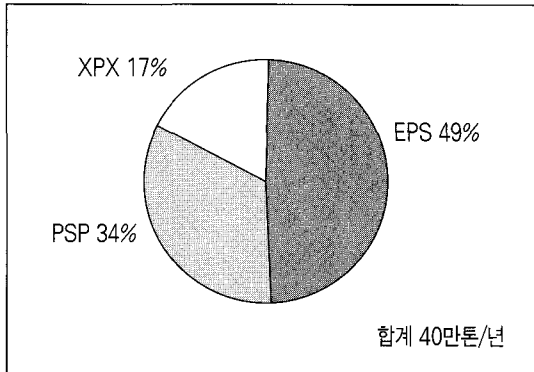
한편 가전제품은 오래된 것은 식별이 어렵지만 비교적 새로운 것은 재질표시가 되어있어 수작업으로도 분해 및 식별이 가능하다. 이러한 용기포장 이외의 특수한 경우를 제외하면 기본적으로는 분별이 어렵다.

[그림 2] 폴리스티렌 일본 출하량 내역(2002년)





[그림 3] 발포스티롤 일본 출하량 내역(2002년)



따라서 현시점에서는 발포스티롤과 가전제품이 폴리스틸렌의 모노머 리사이클 대상으로 고려된다.

[그림 3]은 발포스티롤의 출하량의 내역을 표시했다.

발포스티롤에는 곤포재(梱包材) 등의 EPS(발포스티롤), 식품상자(Tray)등의 PSP(폴리스틸렌페이퍼), 건축단열재 등의 XPS(압출발포폴리스틸렌)의 3종류가 있다.

이중에서 약 절반이 EPS에 있고 이중 절반이 고기상자 등의 식품용으로 사용되고 폐기물은 도매시장에서 발생이 많다.

또 30% 이상이 PSP 트레이이지만 이것은 일반소비자를 위해 사용되고 있다.

사용된 것의 약 10%는 트레이 제조회사에 의해 수퍼마켓의 점두 회수로 리사이클이 이뤄지고 있다.

자치단체에 의한 회수도 행해지고 있지만 그 비율은 적은 편이다.

XPS는 건축재용도가 중심으로 사용되는 양이 증가하는 경향이 있다.

가전제품으로는 가전 리사이클법 대상품목으로 있는 냉장고, 에어컨, 텔레비전, 세탁기 등에서 폴리스틸렌이 사용되고 있다.

3. PS 모노머화 장치 기술개요.

3-1. 특징

[그림 4]는 폴리스틸렌의 모노머 환원의 개념을 나타냈다.

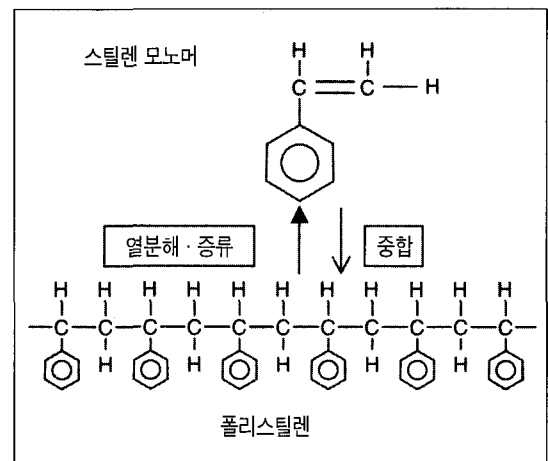
폴리스틸렌이 열분해에 의해 스티렌모노머가 되는 것은 예전부터 잘 알려져 있는 사실이다.

따라서 열분해시 증류 정제를 통해 스티렌모노머를 회수하는 것이 가능하다. 그러나 경제적으로 이들의 열분해 생성물을 증류하고 고순도의 스티렌 모노머를 회수하는 것은 어렵다.

열분해에 의해 100% 스티렌 모노머로 변환하는 것은 불가능하며 그 변환율도 최대 70%정도에 그치고 있다.

스티렌 모노머 외에 생성하는 성분은 톨루엔,

[그림 4] 폴리스틸렌 모노머 환원



에틸벤젠, α 메틸스틸렌, 스틸렌 다이머(dimer), 스틸렌 트리머(trimer) 등의 방향족계 탄화수소이다.

열분해조건에 따라서는 많은 스틸렌 모노머이외의 성분이 발생하고, 증류정제를 어렵게 한다.

따라서 열분해와 증류공정에서 고수율, 고순도로 리사이클 하기 위해서는 스틸렌 모노머로 변환율을 높이는 것과, 스틸렌 모노머와의 분리가 곤란한 성분을 억제하는 공정이 필요하게 된다.

반응조건의 최적화는 온도 및 압력에 의해 이뤄지며, 촉매는 사용하지 않는다.

[표 1]에 열분해 반응조건에 따라 달라지는 것을 표시했다.

열분해 온도를 높게 하면 스틸렌 모노머로의 변환율이 높아지며 또 압력을 낮게 해 스틸렌 모노머와 비점이 가까워 증류 분리가 곤란한 부생

(표 1) 열분해 기초실험 결과

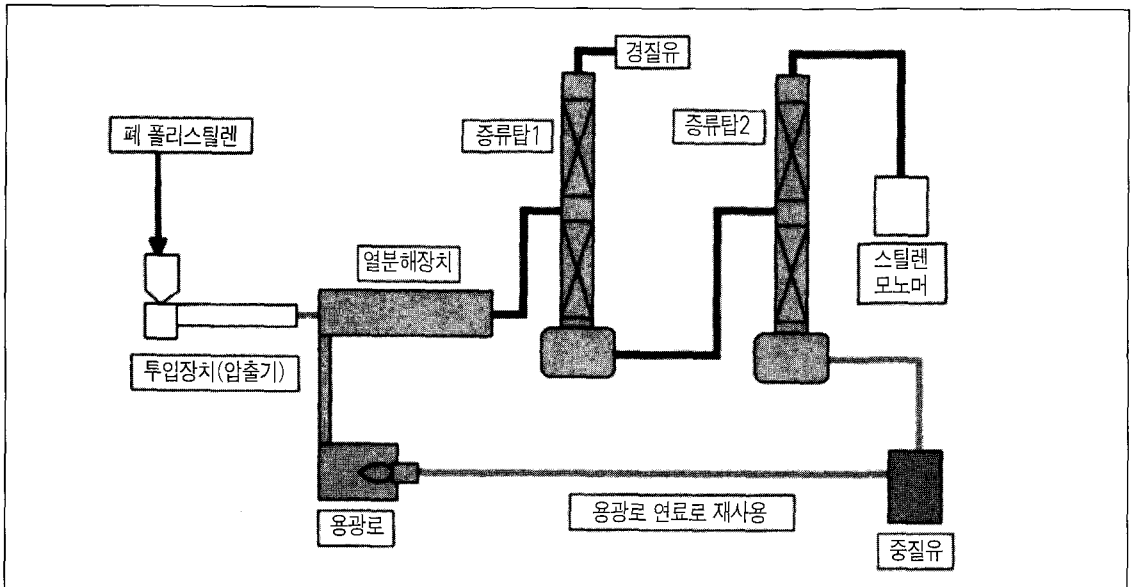
조건	온도(℃)	500이상	370
	압력(kPa abs)	7 감압하	100 정상압
생성유 조성 (wt %)	스티렌모노머	70	30
	톨루엔	1.2	13
	α 메틸스틸렌	1.0	12
	에틸벤젠	0.1	10
	기타	27	35
잔사 (%)		1이하	

성물의 발생을 억제하는 것에 성공했다. 게다가 열분해 잔사의 발생량도 1% 이하로 억제하는 것이 가능하다.

3-2. 실증시험

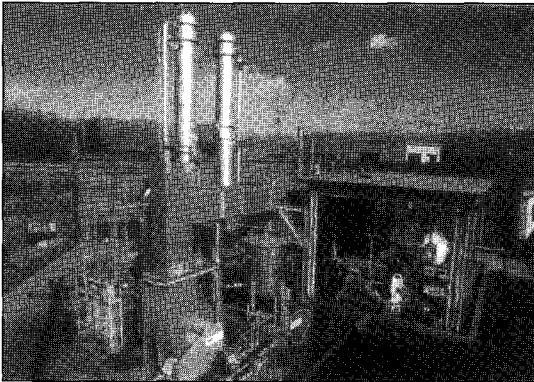
본 기술을 실증하기 위해 새로운 에너지 산업 기술 종합개발기구(NEDO)의 2001년도 산업기

(그림 5) 시스템 흐름

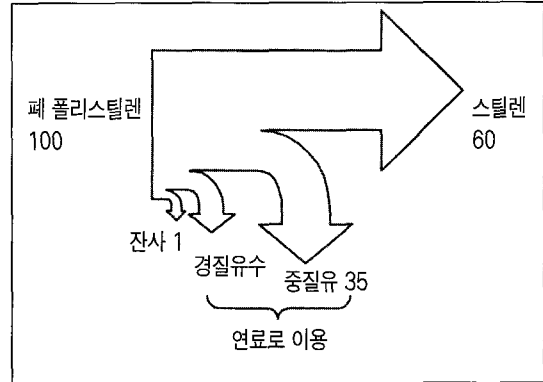




(사진 1) 실증 플랜트 시스템



(그림 6) 실증실험에 의한 물질수지



술 실용화 조성사업에 의해 실규모 플랜트(3t/일)를 건설하고, 실증실험을 하였다.

실증 플랜트 시스템의 흐름 및 사진은 각각 [그림 5], [사진 1]에 표시했다.

시험에 사용된 원료는 슈퍼 등에서 회수한 식품 트레이(PSP)을 10mm 정도의 과립형으로 된 것과 발포스티롤 생산상자(EPS)을 감용후 10mm 정도로 파쇄한 것을 사용했다.

원료의 제공 등에 있어서 식품트레이 제조회사로 있는 중앙화학(주)에 협력을 요청했다. 이물질로는 약간의 종이 등을 삽입했다.

플랜트는 열분해장치와 증류탑으로 구성되어 있다.

프리캐스트 콘크리트 팩에 충전한 과립형의 페 폴리스틸렌을 에어발전기로 반송하는 압출기로부터 열분해장치에 정량적으로 연속 투입한다.

열분해 장치는 관 모양으로 개발했다. 이는 고열로 은 정유시간으로 흡열반응을 할 수 있도록 적용한 반응기 구조에 있다. 열분해 및 증류는 감압하에 이뤄진다.

감압증류하는 목적은 증류온도를 낮추는 것만

으로 스티렌 모노머가 증류탑 내에서 중합하는 것을 억제할 수 있기 때문이다.

열분해장치의 가열온도가 높을수록 스티렌의 변환율이 높게 된다는 것을 [그림 6]에 실증실험으로 나온 물질수지 결과의 한 예로 표시하고 있다.

열분해 및 2회의 감압증류 공정(저비점성분 및 고비점성분의 분리)에 의해 투입중량의 약 60%가 스티렌 모노머로 회수됐다.

부산물인 증질유나 경질유를 합하면 99%가 액체로 회수되었으며 가스 및 탄화물잔사의 발생량은 투입한 원료중량의 1% 이하로 나타났다.

증류에 의해 분리된 증질성분은 주로 스티렌 다이머, 스티렌 트리머 등의 방향족계 탄화수소유(油)이지만, A 중유의 규격을 만족하고 있어 연료로도 사용할 수 있다.

연료는 부산물인 증질유 및 경질유를 이용하므로 연료구입은 불필요하게 되므로 운영비용을 절감할 수 있다.

저에너지를 위해 열분해 장치를 가열해 비열로

(표 2) 환원 스티렌모노머의 품질

시험항목	단위	분석결과	SIS 규격	ASTM 규격
외관	-	투명·불투명 없음	투명·불투명 없음	
색상	APHA	10	20 이하	15 이하
비중	25/25℃	0.9048	0.9038~0.9057	-
굴절율	np25	1.5438	1.5435~1.5445	-
순도	wt%	99.83	99.50 이상	99.70이상
폴리머 분	ppm	3	10 이하	10 이상
점도	cps	0.72	-	-
과산화물	ppm	2	-	100 이하
염화물	ppm	1 이하	-	-
유황분	ppm	1 이하	-	-
알데히드분	%	0.01	-	0.02 이하

증류탑을 기열하도록 설계했다.

환원 스티렌 모노머의 성분분석 및 품질을 [표 2]와 [표 3]에 표시했다.

환원 스티렌 모노머의 순도는 최고 99.9% 이상에 달하고, 순도이외의 품질, 예를 들면 색상 등도 품질규격(JIS,ASTM)에 적합하다.

이 환원 모노머를 이용해 중앙화학(주)에서 폴리스틸렌에 중합하고 다시 백색 트레이를 시험 제작했다.

그 결과, 버진 원료로 제작된 제품과 동등한 평

가를 받았다.

게다가 다른 용도로도 이용하는 것도 검토한 결과 FRP계의 도료로 사용해도 가능하다는 것을 확인했다.

3-3. 에너지 및 비용평가

[그림 7]에 원유로부터 폴리스틸렌을 제조하기까지의 흐름도이다.

그림에서 보는 것처럼 스티렌 모노머는 많은 공정에 따라 제조되고 있다.

결국, 이는 많은 에너지와 비용을 이용해 제조되고 있다는 것을 의미한다. 이에 비해 폐폴리스틸렌을 원료로 스티렌 모노머를 제조하는 공정의 경우는 단순하다.

만약, 같은 규모로 리사이클을 하면 폐폴리스틸렌으로부터 스티렌 모노머를 제조한 방법이 비용, 에너지면에서 유리하다고 예상된다.

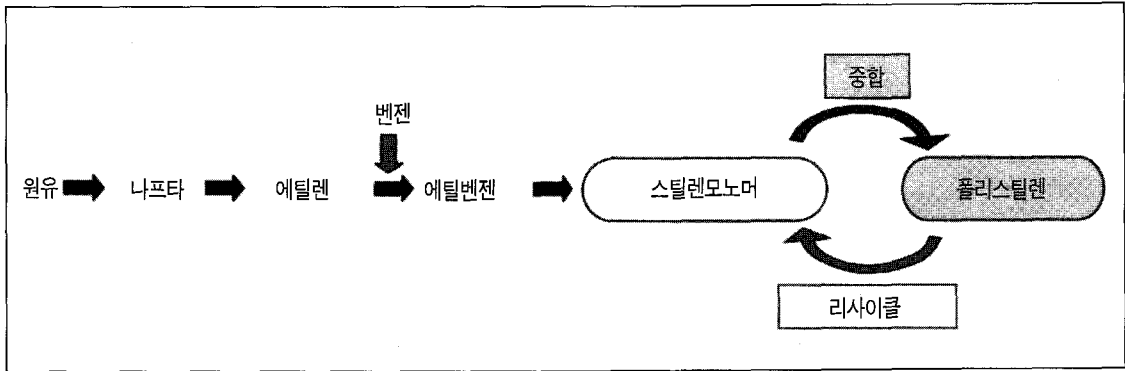
그러나 통상 스티렌 모노머의 제조는 석유화학 플랜트에서 1플랜트당 연간 수십만톤의 규모

(표 3) 환원 스티렌 모노머의 분석 결과

성분	단위	환원품	판매품
스티렌 모노머	wt%	99.7~99.9	99.9
α 에틸스티렌	ppm	1,000~50	
에틸 벤젠	ppm	1,000~600	
아이루 벤젠	ppm	300~60	
쿠멘	ppm	140~50	
크실렌	ppm	20	
수분	ppm	140	



(그림 7) 화학품 제조의 흐름



로 대량 생산을 하고있다.

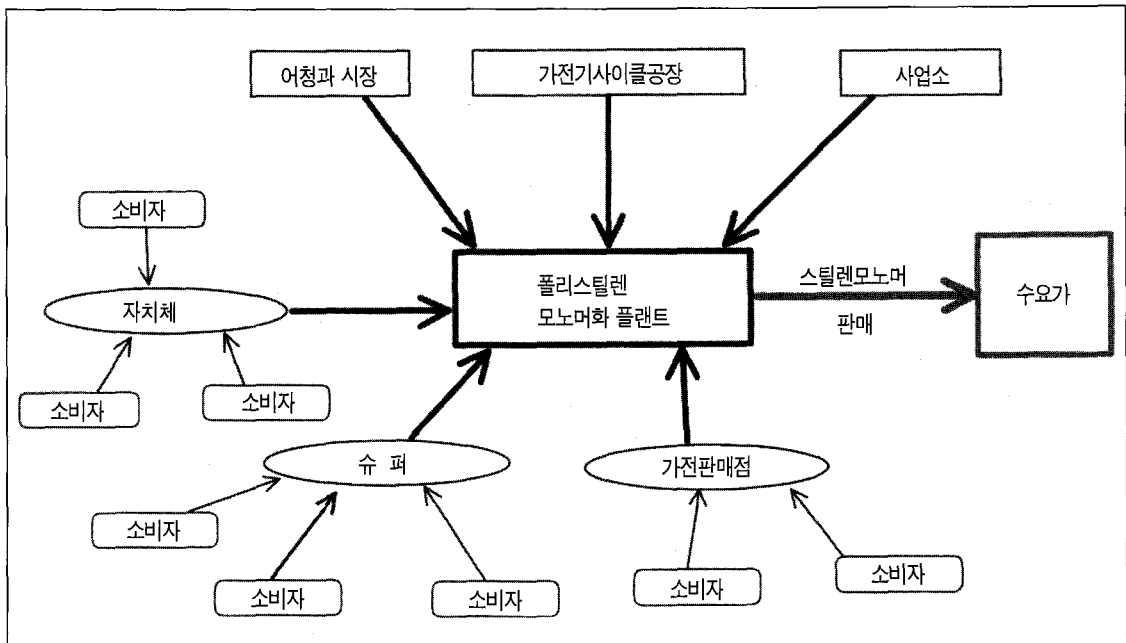
이에 비해 리사이클의 경우, 분리수거가 가능한 폐폴리스틸렌의 양에는 제한이 있다.

현 상황에서는 수천톤(ton)정도가 1개소에서

회수 가능한 현실적인 최대의 양이라고 할 수 있다.

반면, 비용 및 에너지 효율은 대규모로 거의 유리하다.

(그림 8) 비즈니스 모델의 흐름



이번의 실험 플랜트의 연료소비량과 소비전력에서 산출한 스틸렌 모노머 1kg을 생산하는데 필요한 에너지원 단위는 18MJ/kg이다.

이것은 원유로부터 스틸렌 모노머를 제조하는 총에너지 추정량의 약 60% 밖에 되지 않는다.

규모면에서도 100분의 1정도지만 에너지면에서는 우위에 위치한 결과를 얻어졌다.

다음은 리사이클의 경제성으로 스틸렌 모노머의 제조비용을 검토했다.

이 경우, 원료의 페폴리스틸렌의 상태에 의해 2개의 경우가 고려됐다.

제1의 경우는 원료가 발포스테롤의 상태인 경우이다. 이 경우에 발포스테롤은 폐기물이 되어 처리비로 돼 역(逆)유상(처리비를 받는다)으로 원료를 조달하는 것이 된다.

제2의 경우는 페폴리스틸렌이 감응고화된 상태의 경우로 원료는 무상 또는 유상에 의해 조달된다.

스티렌 모노머의 제조단가가 시장가격이 되는 유상의 경우도 있으므로 필요한 처리량은 제1의 경우에는 연간 1000톤 이하에서도 가능성이 있지만 제2의 경우에는 3,000톤 이상으로 예측할 수 있다.

따라서 경제적으로 리사이클 하기 위해서는 연간 1,000톤 전후의 규모로 폴리스틸렌을 회수해야 한다는 결론이다.

4. 결론

모노머 환원 리사이클이 실용화되기 위한 조건은 원료의 안정회수, 기술개발, 스틸렌 모노머의 유통 등의 3개가 필요하다.

그 중에서도 원료의 조달은 경제성의 관점에서 가장 중요한 조건이다.

[그림 8]은 비즈니스모델 이미지의 한 예를 표시했다. 포인트는 이를 사업화해 필요한 양을 확보하는 위해서 분별할 가능성이 있는 페폴리스틸렌을 효율적으로 회수하는 것에 있다.

구체적으로는 일반폐기물로 있는 가정에서의 트레이나, 산업폐기물로 있는 산업계의 페폴리스틸렌 등 양쪽을 다 모으는 것이 이상적이라 할 수 있다. 따라서 기술개발 이외에 이와 같은 시스템을 구성여부가 실용화의 과제라고 보여진다. □

독 자 쥬 령 모 집

월간 포장계는 독자여러분들의 의견을 수용하기 위해 다양한 의견의 독자컬럼을 모집합니다.

어떠한 의견이라도 좋습니다.

포장인의 독설을 펼칠 지면을 할애하니 많은 참여 기다립니다.

필자는 밝히지 않겠습니다.

월간 포장계 편집실

TEL : (02)835-9041

E-mail : kopac@chollian.net