

# 폐PS에서 SM으로의 케미칼 리사이클 기술- 도시바 플랜트

## 1. 개발의 배경

현재 폐플라스틱의 처리는 매립, 소각의 막다른 방법으로부터 자원순환형 리사이클로의 전환이 요구되고 있다. 폐플라스틱 리사이클은 소각 열회수, 연료화등의 Thermal Recycle 및 용융하여 재 성형품으로 하는 Material Recycle이 실용화 되었다. 이들 리사이클은 단순한 반면, 품질이 낮아 용도가 제한적이라는 문제가 있다. 리사이클 제품의 수요가 리사이클 양 보다 적은 경우와 리사이클 제품의 가격이 시장가격보다 높으면 리사이클은 잘 순환되지 않는다. 한때 PET병의 회수 리사이클에서 이 같은 문제가 발생하였다.

이것에 대하여 Chemical Recycle인 모노머로의 리사이클은 리사이클 제품의 가격이 비교적 높고, 리사이클 제품의 수요가 문제가 적다, 따라서 적절한 가격으로 리사이클이 가능하면 상기 문제를 해결할 수 있는 가능성이 있다.

플라스틱에는 수많은 종류가 존재하지만 모노머 리사이클이 가능한 것은 한정되어 있다. 범용수지 인 폴리스타일렌은 열분해에 의해 고효율로 모노머로 변환할 수 있고, 용기포장 등의 용도에 대량 사용되고 있기 때문에 모노머 리사이클이 성립할 가능성이 있다.

스타일렌 모노머(SM)는 폴리스타일렌의 원료이지만, 폴리스타일렌 이외에 ABS, AS, SBR, 불포화 폴리에스터, 도료등 폭 넓은 용도에 사용되고 있다. 모노머로서 리사이클 하기 위해서는 기타의 수지와 분별 회수하는 것이 중요하다. 현재 폴리스타일렌만을 대량으로 분별 회수할 수 있는 경우로서 발포 스티로폴이 있다. 발포 스티로폴은 포장재, 보냉용기, 식품 트레이, 단열재등에 사용되어 이미 분별 회수에 의한 Material Recycle 이 어느 정도 진행되고 있다. 그러나 회수량이 증대함에 따라서 품질상의 문제로부터 리사이클 제품의 수요의 문제가 현재화하고 있다. 폴리스타일렌은 발포 스티로폴 이외로는 가전제품에도 많이 사용되고 있다. 금후에는 가전 리사이클법의 시행으로 폐 가전제품으로부터의 폐 폴리스타일렌이 분별 회수 될 가능성도 있다. 이 같은 배경 하에 도시바플랜트건설에서는 폐 폴리스타일렌으로부터 스타일렌 모노머를 리사이클하는 장치의 실용화를 목표로 연구개발을 진행하고 있다.

## 2. 기술개요

폴리스타일렌이 열분해에 의해 스타일렌 모노머로 되는 것은 이전부터 알려져 있다. 그러나, 열분해에 의해 100% 스타일렌 모노머로 변환하는 것은 불가능하며, 그 변환율은 조건에 의해 거의 30-70% 정도의 범위가 된다. 스타일렌이외에 생성하는 성분은 톨루엔, 에틸벤젠,  $\alpha$  메틸스타일렌, 다이머(dimer), 트리머(trimer)등의 방향족계 탄화수소이다. 열분해조건에 따라서는 많은 스타일렌이외의 성분이 생성하여 증류정제를 곤란하게 한다. 특히, 스타일렌과 비점이 유사한 에틸벤젠등의 성분이 문제가 된다. 따라서 열분해와 증류공정에서 고수율 고순도로 리사이클 하기 위해서는 스타일렌으로의 변환율을 높이는 것과, 스타일렌과의 분리가 곤란한 성분을 억제하는 공정이 필요하게 된다.

도시바플랜트건설의 기술 특징은 열분해조건을 최적으로 하기 위한 연구로 고순도 고수율의 리사이클을 저가로 행하는 것이다. 조건의 최적화는 온도 및 압력에 의해 행하며, 특히 촉매는 사용하지 않는다. 열분해온도는 높은 편이 반응속도 및 스타일렌 모노머로의 변환효율이 높다. 또한 압력은 낮은 편이 에틸벤젠등의 성분발생을 억제할 수 있다.

본 기술을 실증하기 위하여 소규모의 연속실험장치를 당시 기술개발센터에 설치하여 각종 데이터를 수집하였다. 장치는 열분해장치와 증류탑으로 구성되어 있으며, 능력은 시간당 5~10kg이다. 열분해 장치는 관형을 채용하였다. 이것은 고온 단시간의 열분해에 적합한 구조이다. 또한 진공펌프에 의해 열분해 및 증류를 감압하에서 행한다. 시험에 이용한 샘플은 발포 스티로폴 용기를 감용기로 감용 후, 5~10mm정도의 과립상으로 한 것을 사용하였다. 이물질로서 종이 등이 다소 혼입해 있다. 열분해 및 2회의 감압증류공정(저비점 성분 및 고 비점 성분의 분리)에 의해 투입중량의 약 70%의 스타일렌 모노머를 회수할 수 있는 결과를 얻었다.

얻어진 스타일렌 모노머는 순도 99.7% 이상이다. 순도이외의 품질, 예를 들면 색상 등도 JIS의 품질규격을 달성하였다. 불순물의 성분은 에틸벤젠,  $\alpha$  메틸스타일렌이 주이다. 증류에 의해 부생 하는 약 30%의 중질성분은 주로 스타일렌 다이머, 트리머등의 방향족계 탄화수소油이다. 이 油는 A중질의 규격을 만족하고 있기 때문에 연료로서 사용할 수 있다. 또한 가스 및 가본의 잔사의 발생량은 투입한 중량의 1% 이하였다.

장치는 전기히터 등 전기에너지 만으로 시험하였다. 소비전력으로부터 산출한 가열량은 폴리스타일렌 1kg을 처리하는데 4300 kJ 이 되었다. 내역으로는 열분해장치가 45%, 증류 42%, 기타 13%였다. 4300 KJ은 중유 약 0.1kg의 발열량이다. 따라서 증류에 의해 부생 하는 약 30%의 중유를 장치의 가열원으로서 이용할 수 있으면

연료의 구입은 필요 없다'

스타일렌 모노머(SM)은 원유로부터 납사, 에틸렌 등의 많은 공정을 거쳐 제조되고 있다. 결국 이것은 많은 에너지 및 비용을 투입하여 제조된다는 것을 의미한다. 이것에 대하여 폐 폴리스타일렌을 원료로 SM을 제조하는 경우는 공정이 적다. 만일 같은 규모에서의 제조를 행하면, 폐 폴리스타일렌으로부터 스타일렌을 제조하는 편이 비용, 에너지면에서 유리할 것으로 생각된다

그러나 통상 스타일렌 모노머의 제조는 석유화학 플랜트에 있어서 1 플랜트 당 연간 수십만 톤 규모로 대량 생산되고 있다. 이것에 대하여 리사이클의 경우는 분별 회수할 수 있는 폐 폴리스타일렌의 양에는 물류상의 제약으로부터 한계가 있다. 현재로서는 많아야 수천 톤 정도라고 여겨지고 있다. 비용 및 에너지 효율은 대규모일수록 유리하다. 이 동맥산업과 정맥산업의 규모의 격차를 메울 수 있을지 여부가 리사이클 성립의 핵심이 된다. 아무리 기술적으로 리사이클이 가능해도 경제성이 없으면 리사이클은 잘 순환되지 않는다. 지금까지 SM으로의 리사이클이 실용화 되었는지 않는 이유도 경제성 때문이다.

이 장치의 경제성에 대해서 평가하면, 리사이클 장치를 도입하는 것에 의해 얻어지는 수입은 SM의 판매에 의한다. 따라서 이 매상으로부터 플랜트의 운영을 위한 인건비 및 전기, 물, 소모품 등의 플랜트의 경비를 제외한 액수가 년간의 이익이 된다, 이 이익으로 투자회수를 시도한 결과, 연간 처리량 1000톤의 경우 투자회수 년수는 약 5년, 3000톤의 경우 약 3년 정도가 될 것으로 전망되었다. 현시점에서 불확실한 원인이 많기 때문에 한마디로 말할 수 없지만 연간 처리능력으로 수천 톤 규모의 플랜트를 수억 엔 정도의 설비투자로 건설하면 경제적인 리사이클이 성립할 가능성이 있다.

## 금후의 계획

현재 3톤/일의 시험 플랜트의 건설을 계획하고 있으며, 이것은 연간 1,000톤 규모의 장치이다. 이 플랜트는 부생하는 중유를 연료로 하여 폐열회수등을 행하여 열효율이 높은 설계를 하고 있다. 또한 경제성을 고려하여 단순한 설계로 하고 있다. 시험 플랜트의 목적은 실용수준의 규모로 스케일 업 한 경우와 실제로 장시간 시험을 실시한 경우의 문제의 확인이다. 구체적인 확인사항으로서 다음 사항을 생각하고 있다

- ◎ 스타일렌의 회수율 등의 물질수지
- ◎ 연료소비량 등의 에너지 수지

◎ 회수 스타일렌의 품질평가

◎ 이물 불순물혼입에 의한 장치 및 제품의 오염

플라스틱 열분해장치의 과제로서 코킹 문제가 있다. 이것은 열분해장치의 가열면에 탄화물이 부착하여 성장하는 현상이다. 본 장치도 이 발생을 상정하고 있다. 따라서 어느 정도 성장한 단계에서 크리닝 할 필요가 있다. 이 간격이 어느 정도가 될 것인가도 중요한 확인사항 이다. 또한 가전제품등에 사용되는 폴리스타일렌의 일부에는 화재예방책으로서 난연제가 첨가 되 있다. 폴리스타일렌의 경우는 브롬계 난연제가 사용되고 있다. 그 첨가량은 0~약 20% 정도이지만, 첨가율이 높은 것을 열분해 한 경우에는 불순물의 증가, 유해물의 발생 등의 문제가 있다. 최근에는 브롬계 다이옥신의 문제도 지적되고 있다.

이상 기술적인 과제 외에 리사이클을 사업으로서 실용화 하기 위해서는 분별된 폐 폴리스타일렌의 회수와 제품 모노머의 판매를 안정적으로 행하지 않으면 안된다. 이 같은 문제가 아직 남아 있지만 금후에는 이들 문제를 해결하여 본 장치가 자원 순환사회에 공헌할 수 있는 장치가 될 것으로 기대하고 있다