

폐폴리스티렌의 용제에 대한 용해도와 열분해 수율에 관한 연구

김남희, 정성욱¹, 김성현^{*1}
 고려대학교 환경시스템공학과,
 고려대학교 화공생명공학과¹
 (kimsh@korea.ac.kr^{*})

Solvent Recovery and Yield of Pyrolysis of Waste Expandable Polystyrene

Nam Hee Kim, Seong-Uk Jeong¹, Seong-Hyun Kim^{*1}
 Department of Environmental System Engineering, Korea University,
 Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University¹
 (kimsh@korea.ac.kr^{*})

서론

산업의 발전과 함께 플라스틱 소비가 매우 증가함에 따라 사용 후 폐기되는 폐플라스틱의 양이 크게 증가되고 있다. 대량의 폐플라스틱을 재활용한다는 것은 매립지와 자원이 부족한 우리나라에서는 매우 중요하고 이에 따른 현재의 재활용기술방법이 매우 다양해졌다. 그 기술은 재생원료화법과 화학적 재활용, 연료화로 분류할 수 있다. 재생 원료화 방법은 생산 및 가공공장에서 가장 많이 응용되어지는 분야로 제품 생산 현장에서 주로 발생하는 규격에서 벗어나는 품질 불량품, 불량시제품 등으로 비교적 단일재질의 제품으로 다른 이물질이 혼합되지 않는 폐플라스틱이다. 이는 재사용이 용이한 것으로 공정은 비교적 간단하며 거의 환경의 영향을 받지 않는다. 또한 통상의 압출기로 펠렛화하여 성형품의 원료로 사용할 수 있다. 화학적 재활용방법은 고분자의 해중합을 이용하여 스티렌, 텔레프탈산디메틸, 에틸렌글리콜, 카프로락탐, 폴리올, 비스페놀A 등의 부가가치가 큰 모노머를 회수하는 방법과 일반적인 열분해에 의한 오일과 가스로 만들어 모노머 합성이나 다른 석유화학제품의 원료 및 연료유로 사용할 수 있는 방법이다. 마지막으로 연료화방법은 혼합폐플라스틱을 재생 펠렛으로 제조하여 직접 연료원으로 하는 방법이다. 위의 재활용법에서 최종 제품의 부가가치를 고려했을 때 화학적 재활용방법에 의한 고부가가치화는 원료유화보다 모노머 회수방법이 더 좋다. 범용 폐플라스틱 (LDPE, HDPE, PVC, PET, PS, PU)중 국내에서 모노머 회수가 가장 보편적인 대상은 PET, PS이다. 또한 PS는 상대적으로 낮은 활성화 에너지로 열분해에 의해서 모노머 회수가 용이하다. 이들 중에 PS는 단일종목으로 광범위하게 사용되는 열가소성 재료이다. 폐 PS는 국내는 물론 PS합성과 연관되니 회사의 노력으로 미국과 캐나다에서 상업적으로 재활용되고 있다. 또한 실재산업에 적용될 수 있는 재활용 PS에 대한 시장이 전개되고 있다. 본 실험에서는 PS중에 분리수거 체계가 잘 갖추어진 것 중 하나인 Waste EPS를 주실험 재료로 선택하였고 다양한 용제를 사용하고 용해도를 알아보고 용제와 EPS를 혼합하여 열분해 반응을 시행할 때 생성된 오일수율 변화에 대해서 알아보았다.

이론

열분해 과정에서 발생하는 탄소 침적체 형성의 메커니즘은 그림 1과 같다. 열분해 과정에서는 반드시 탈수화 과정을 거치게 되며 이는 올레핀과 방향족 화합물을 생성시킨다. 이러한 물질들은 탄소 침적체의 전도체라고 하는 데 이 물질들은 응축과 탈수소화 과정의 연속적인 반복으로 인하여 탄소 침적체가 형성된다.

탄소 침적체 형성의 반응경로는 크게 두 가지로 나누어진다. 첫 번째 반응 경로는 acetylene을 경유하는 경로로 ethylene으로부터 탈수소화 과정을 거쳐 탄소 성분끼리의 반응으로 인하여 생성되며 이는 900-1000℃에서 이루어진다. 두 번째 반응 경로는 방향족 화합물의 탈수소화로 인한 라디칼들의 결합으로 polyaromatics가 형성된 후 연속적인 탈수소화로 인하여 발생하며 이는 400-600℃에서 발생한다.

실험 방법

EPS의 용제에 대한 용해도를 알아보기 위해 EPS 1g에 최대한 용해되는 용제의 부피를 파악했다. 용제는 경제적인 가격 우수성과 EPS에 대한 이론적 용해도에 근거해서 결정하였다. 사용한 단일 용제는 Styrene($C_6H_5CH=CH_2$), Toluene($C_6H_5CH_3$), Chloromethane(CH_3Cl), Isopropyl Alcohol(CH_3)₂, Benzene(C_6H_6)이다. 혼합용제의 경우 5가지 용제를 1:1:1로 균일하게 혼합하여 사용하였다. 그림 1과 같은 회분식 열분해 반응기에 EPS와 용제 혼합물 100g을 넣고 실험하였다. Boiling Point 이상에서 각각의 용제의 회수율을 비교하고, EPS가 완전히 반응된다고 여겨지는 380℃를 반응온도로 하고, 반응시간을 1시간 유지하였을 때 열분해 생성 오일 수율을 알아보았다. 반응기 재질은 Stainless still을 이용하여 제작하였고 승온 속도는 10℃/min로 일정온도까지 가열한 다음 반응시간 1시간을 유지한 후 종료하였다. 생성된 열분해 기체생성물은 냉매를 이용하여 응축기를 거쳐 액상 연료유를 얻었다.

실험 결과

각각의 용제에 대한 EPS에 대한 용해도 실험결과 Methylene Chloride의 경우 용해도가 가장 우수하게 나타났다. 이는 용제의 물성과 관련있다고 보아진다. 혼합 Solvent의 경우 Methyl Chloride, Toluene, Isopropyl Alcohol을 혼합한 경우 용해도 효과가 가장 크게 나타났다. 용해도 결과에 따라 EPS를 용제에 용해시켜 Solvent 회수율을 비교하여 본 결과 Benzene의 경우 단일 용제 회수율이 가장 높게 나타났다.

결론

용제에 따른 EPS에 용해도는 Methyl Chloride를 사용한 경우에 가장 높았고, 용제를 혼합했을때도 Methyl Chloride의 용해도의 효과가 크게 나타났다. 용제 회수율을 살펴보면 Benzene의 경우에 회수율이 가장 높게 나타났다. 이는 Solvent의 물성중에 잠열의 영향으로 파악된다. 다음으로 EPS를 열분해 하였을때 오일 수율은 Methyl Chloride와 혼합한 경우에 가장 우수하게 나타났다. 따라서, Methyl Chloride와 같이 EPS에 대한 용해도가 우수하고 열분해시 생성 오일의 수율을 증가시키는 용제를 선택하여 EPS 재활용 방안으로 활용할 수 있을 것이다.

감사

이 연구는 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 사업(산업폐기물 재활용 기술 개발 사업)의 일환으로 수행되었습니다.

Reference

1. Levent Ballice, "Classification of Volatile Products from the Temperature - Programmed Pyrolysis of Low-and High-Density Polyethylene ", *Energy & Fuel*, 12, 925-928 (1998)
2. Lyle F. Albright & James C. Mark, "Coke Formation During Pyrolysis : Roles of Residence Time, Reactor Geometry and Time of Operation", *Ind. Eng. Chem. Res.* , 27, 743-751 (1988)
3. Poutsma, M. L., "Fundamental Reactions of Free Radical relevant to Pyrolysis Reactions", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 54, 5 (2000)
4. Yuri V. Kissin, "Primary Products in Catalytic Cracking of Alkanes : Quantitative Analysis", *J. Cat.* 132, 409-421 (1991)
5. Valerio, C., "Characterization of Coke Formed in the Pyrolysis of Polyethylene", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 5090-5095 (1997)

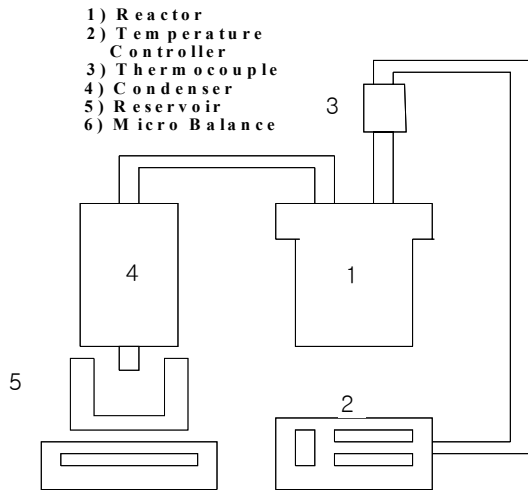


그림 1. 회분식 열분해 반응기

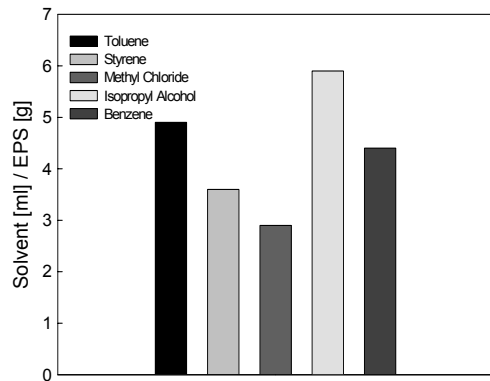


그림 2. 단일 용제에 대한 EPS의 용해도

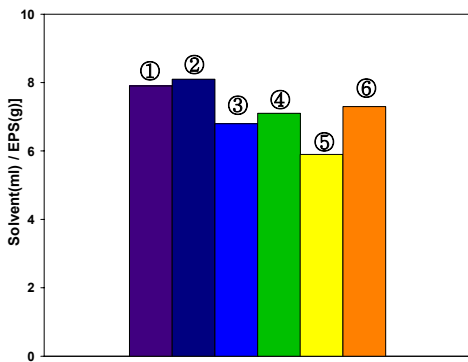


그림 4. 혼합용제에 대한 EPS 용해도

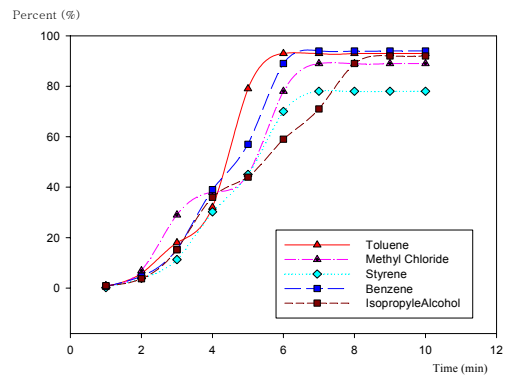


그림 5. 용제종류에 따른 Solvent 회수 비교

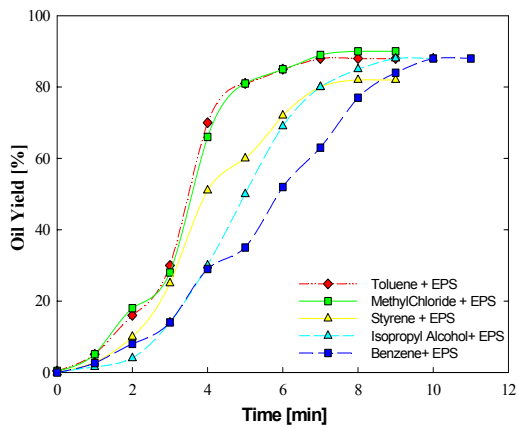


그림 6. EPS 열분해시 오일 수율 비교