

범용수지공장의 회수모노머 자원화 사업가능성 연구

박성순[†] · 박태선* · 김진영

한국산업단지공단 호남권EIP사업단

*(주)이앤캠텍

The Resource Business Possibility Investigation about Spent Monomer of General Resins Factory

Seong-Soon Park[†] · Tae-Seon Park* · Jin-Yeong Kim

Honam Green Business Division, Korea Industrial Complex Corp.

**E&Chem TEC Co., Ltd.*

Abstract

The prototype of Spent Monomer has an almost same degree of adsorptive power as the original product. Furthermore, the prototype of Spent Monomer has heat stability and causes lower manufacturing costs. With these features, our mission is to develop a competitively priced polymer absorbent material. As a result of monitoring domestic corporations generating Spent Monomer which is the subject of "Construction Business for Resource Recovery From Waste", There were 4 corporations operating the manufacturing process for same PS product, Spent Monomer was disposed of and mostly used as a fuel. In the polymerization experiment comparing the quality of the product, We was able to get the fundamental condition for polymerization and the recipe for a raw material by processing early 1 L Beaker Test. BET which is a representative index of adsorptive power was 400 m²/g, favorable and enough to represent high efficiency adsorptive power through the experiment on 10 L Scale-up polymerization and reproducibility. The figures of heat stability was measured over 300°C and very high. These results means that the density of cross-linking is high and the impurities content is very low. Also we have learned that porous polymer bead which is on the same level with polymer absorbent using present material named SM (Styrene Monomer) was produced. If we plan a specific substantiation of the business of polymer absorbent using Spent Monomer produced by domestic applicable corporations and promote the plan, the possibility of industrialization can be regarded high enough.

Keywords : General-resin, Polymer-adsorbent, Spent Monomer, Adsorbability, Resourcing, Suspension polymerization

1. 서론

국내 국가산업단지내 대규모 입주업체에서
는 제조공정에서 생성되는 다양한 공정부산

[†]Corresponding author E-mail: ssnpark@hanmail.net

물이 발생되고 있다. 그러나 이러한 부산물에 대한 구체적인 현황 파악 및 활용방안 등이 마련되지 않고 있는 실정이다. 그래서 각사에서 발생하는 공정부산물을 어떠한 형태로든 자원화 할 수 있는 방안을 마련하는 것이 매우 시급하다.

그 중 범용수지인 PS (Polystyrene) 제조과정에서 발생하는 회수모노머를 현재는 대부분 연료로 매각처분하고 있는 실정으로 고분자 흡착제의 제조원료로 자원화가 가능할 것으로 판단되어 본 과제를 수행할 경우 동일한 제조공정을 가진 국내 동종업체를 대상으로 한 원료로 사용하는 폐자원화 사업의 확대·파급 적용이 가능할 것으로 판단된다.

스티렌 계열의 SM (Styrene Monomer), PS (Poly Styrene), ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene)의 가격이 상반기 폭락 이전의 가격으로 회복하고 있는 것으로 나타났다. 하락을 거듭했던 스타이렌 시장은 중국 당국의 긴축 정책 완화 소식, 유동성 증가 등에 힘입어 반등한 후 상승세를 꾸준히 이어가고 있다.

2011년 현재 하반기 기준(화학저널) SM가격은 현재 FOB Korea 톤당 1,483달러로 25달러 상승했다. 아시아 SM시세는 국제유가가 예상외로 강세를 지속하고 동남아 플랜트가 가동을 중단한 영향으로 1,500달러에 육박했다. 국제유가는 브렌트(Brent)유 기준 배럴당 113달러대로 상승했고, 원료 벤젠(Benzene)도 FOB Korea 톤당 1,136달러로 39달러 상승했다. Shell Chemicals과 BASF의 합작기업인 Ellba Eastern이 싱가포르 소재 SM 55만톤 플랜트의 가동을 중단하고 불가항력을 선언한 것도 크게 영향을 미쳤다. SM과 벤젠의 스프레드는 Fig. 1과 같이 톤당 347달러로 벌어져 SM의 수익성이 양호한 것으로 평가되고 있다.

환경적으로는 자원순환이 가능하며 경제적으로는 회수모노머를 사용한 고분자 흡착제 제조원가 절감에 따른 부가가치가 있는 사업화가 가능할 것으로 기대된다. 따라서 국내

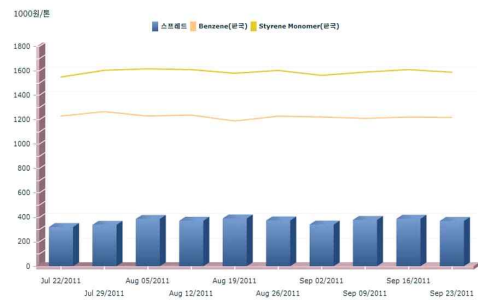


Fig. 1. SM cost trend at 2011 year.

PS 제조공정에서 발생하는 회수모노머의 발생량을 모니터링하고 실험실적인 중합을 통해서 제조한 고분자 흡착제 시제품의 품질을 평가하고 제조원가 등을 분석하여 사업화가 가능한지의 여부를 조사하고자 한다.

본 연구에서는 Spent Monomer를 주원료로 고분자흡착제 제조시에 기 개발품에 비하여 흡착능(비표면 지수)이 크게 낮지 않으면서 열안정성이 있고 장기간 재사용이 가능하고, 낮은 제조원가로 인하여 가격경쟁력이 있는 고분자흡착제 사업의 가능성 여부를 판단하는데 목표가 있다.

2. 재료 및 방법

2.1. 국내 회수모노머 발생(예상)량 및 업체별 처리현황

회수모노머 발생 대상업체는 Table 1과 같이 대부분 PS(Poly Styrene)라는 범용수지 제조업체로서 제품제조과정에서 생성되는 미반응된 모노머(스티렌)를 해당설비를 이용하여 회수·저장하고 있다. 이렇게 회수된 모노머에 대한 해당업체에서의 처리유형을 보면 대부분 연료로 매각처리하고 있으며 그중 L사만이 저가(연료매각 단가수준)로 재활용 용도로 매각하고 있다. 발생량에 있어서는 각사의 PS공정 생산능력과 관련한 것으로 조사되었으며 해당 발생량은 시장상황 및 공장가동률과도 연관이 있어 다소 유동적인 것으로 판단된다.

Table 1. Occurrence quantity of spent monomer and company deposit status at home

해당 업체	소재지	발생량	처리 현황
C사	여수국가산업단지	20톤/월	연료용 매각
L사	여수국가산업단지	30톤/월	재활용 매각
K사	울산국가산업단지	10톤/월	연료용 매각
H사	석문국가산업단지	10톤/월	연료용 매각

2.2. 시료채취 및 실험장치

2.2.1. 회수모노머 현장시료 채취현황

PS은 먼저 1930년대에 상업적으로 생산되었고 스티렌 공급원료의 준비 여부는 PS가 성장하는데 도움이 되었다. 스티렌은 산소가 없는 상태에서 가열에 자발적 polymerise 되지만 촉매는 낮은 온도에서 전체 polymerisation을 보장하기 위해 추가된다. 프로세스는 제어하지 않을 경우 형성되는 낮은 분자량의 고분자로 이어질 수 있는 발열반응에서 열 전송을 지원하도록 설계되었다.

최근 개발된 다우케미컬과 이데미쓰가 syndiotactic PS생산 metallocene 촉매를 사용하여 만든 수지는 높은 규제 스테레오 구조와 결정 자연과 엔지니어링 플라스틱과 같다. 폴리스티렌(PS)은 좋은 처리 특성을 가진 열가소성 수지이며 일반용(GP), 내충격성(HI), 발포성(EPS) 등이 있다. 이것은 식품 포장, 국내 가전, 전자 제품, 장난감, 가정용품, 가구 등 많은 응용분야에서 사용된다.

중합반응 주원료인 회수모노머 시료 확보는 해당업체 중 근거리에 위치해 있으며 여러 가지 제조기술지원이 가능한 C사를 선정하였다. 이렇게 C사 1개업체의 시료를 사용한 중합실험을 진행하더라도 문제가 없는 것은 PS 제조공정은 Fig. 2와 같이 국내 4개사

가 모두 동일한 Process를 가지고 있으므로 회수모노머의 조성은 대부분 유사한 것으로 확인되었다. 따라서 시료채취는 Fig. 3과 같이 1차('11.5월), 2차('11.7월)로 동일 시료장소에서 2회에 걸쳐서 확보하여 중합실험을 진행하였다.

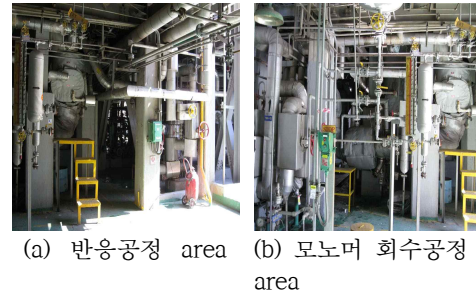


Fig. 2. Manufacturing process of PS(K company).

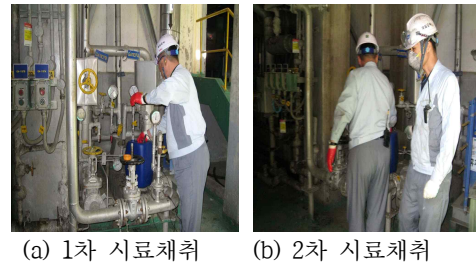


Fig. 3. Sampling of spent monomer at C company.

2.2.2. 현탁중합 실험장치

1 L 비이커 반응기를 사용하여 중합반응을 진행하였다. 이 실험에서는 온도조절이 용이하고 분산이 용이하여 상분리 현상이 없이 잘 진행되어 최적의 중합 Recipe 및 제조 Profile을 확보할 수 있었다. 2차로 배합비를 비이커 반응기에서 약 10배로 Scale-up한 Pilot 반응기에서 실험을 진행하였다. Scale-up할 때 주의할 점은 반응기가 커지기 때문에 교반이 잘 이루어지지 않아 오일상과 수용액상의 상분리가 쉽게 일어난다는 사실이다. 따라서 교반속도를 조절하여 상분리가 일

어나지 않도록 하며 안정화 시간을 2시간에서 3시간으로 늘려서 충분히 안정화를 한 후 중합반응을 진행하였다.

2.2.3. TGA(Thermogravimetric analyzer) 측정분석

TGA는 불활성 환경(inert atmosphere)에서 분해온도와 분해반응과정에 대한 정보뿐만 아니라 공기나 산소 환경하에서 연소과정(combustion profile)에 대한 연구가 가능하다. Coupling technique으로 알려진 EGA(Evolved Gas Analysis)기술은 고분자의 열에 의한 환경적 연구 시 중요한 분석법이다. 즉, TGA에 Mass Spectrometer(MS)나 Fourier Transform Infrared Spectrometer(FTIR)을 coupling하여 시료로부터 방출되는 가스를 정성분석 하는 것이다. 아울러 TGA에 DTA를 겸하고 있는 경우 weight change는 물론 흡열(endothermic) 반응과 발열(exothermic)반응을 측정할 수 있다.

열중량 분석은 휘발성 물질(수분, 용매 등), 고분자, 카본블랙(carbon black), carbon fiber, 회분(ash), filler(충진제) 등의 함량을 검출하는데 이상적인 조성분석(compositional analysis) 법이며, 고분자가 연소되는 온도영역에서는 분해속도(decomposition kinetics)가 고분자마다 서로 다르기 때문에 가치 있는 고분자의 정량적 분석이 가능하다.

2.3. BET(비표면 지수, Brunauer Emmett Teller) 측정분석

BET 측정원리는 물리흡착 및 화학흡착 현상을 이용하여 시료의 소재에 관계없이 분말 또는 괴상이 갖고 있는 비표면적을 측정하는 것으로 분말 표면에 N_2 를 흡착시켜 흡착된 질소가스의 양을 측정하여 BET식으로 계산하면 표면적을 구할 수 있다.

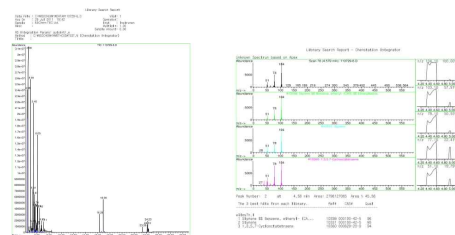
흡착(adsorption)이란 gas분자들이 불규칙한 방향과 속도로 고체의 표면과 충돌시 고

체의 표면은 내부보다 불안정한 상태에 있으며, 이를 만족시키기 위해 gas의 분자는 고체의 표면에 달라붙거나 분리 될 때 압력, 온도 등의 변화를 주었을 경우 고체의 표면에 gas가 응축되는 현상이다. 탈착(desorption)은 응축(흡착)된 분자들이 표면으로부터 분리(증발)되는 현상이다. 위와 같은 흡착 및 탈착은 고체표면의 온도, 가스의 특성, 압력 등에 의해 결정된다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 회수모노머 조성 분석결과

C사에서 채취한 회수모노머 시료에 대한 조성분석 결과는 Fig. 4와 같다. 주성분인 스티렌모노머(SM)가 대부분으로 80~85%, 에틸벤젠이 10~15%, 나머지는 Oligomer 등으로 분석되었다. 그러나 해당 시료들은 회수설비 후단에서 채취한 시료분석 결과이므로 해당 공정의 조건(예 : Start-up시, normal시, abnormal시)의 변화에 따라 약간의 조성변화가 예상된다. 하지만 향후 폐자원화를 위한 원료 확보시에는 회수모노머 저장시설에서 혼합된 원료를 확보할 수 있기 때문에 조성이 균일화된 조건의 회수모노머를 사용할 수 있을 것으로 판단된다.



a) Library Search Report

b) Chemstation Integrator

Fig. 4. Analysis result.

3.2. TGA 분석결과

Fig. 5와 같이 중합 제조된 비드(Bead)의 열안정성을 공기 중에서 확인한 결과 열분해 개시온도가 기존사용 SM에 비해 300℃ 이상으로 전혀 차이가 없었다. 이러한 결과는 가교밀도가 매우 높고 불순물 함량이 매우 적다는 것을 의미한다. 또한 마이크로파 탈착에 사용될 경우에도 열안정성에 있어서 전혀 문제가 없음을 암시한다.

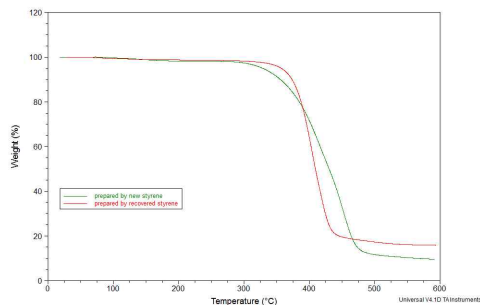


Fig. 5. Analysis result of TGA.

3.3. BET(비표면 지수) 분석결과

고분자 흡착제 입자에 세공을 형성시키기 위해서 보통 단량체 혼합물과 함께 세공형성제를 같이 사용하는 방법이 널리 쓰이고 있다. 이러한 세공형성제로는 일반적으로 유기용매 혹은 유기용매와 PS와 같은 선형고분자의 혼합물을 사용한다. 따라서 세공과 비표면적의 형성을 위하여 세공형성제로서 Toluene, N-heptane을 사용하여 비드(Bead)를 제조하였다.

제조된 비드들의 SEM 측정결과 단면에 많은 작은 알갱이들이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 이러한 조건에서의 BET 비표면적을 측정한 결과 Table 2와 같이 회수모노머 사용 비드와 기존원료 비드가 400 m²/g 정도의 거의 같은 수준으로 측정되었다.

4. 결 론

폐 자원화 대상인 회수모노머의 국내발생

Table 2. Analysis result of BET

Sample	Prepared using recovered styrene	Prepared using new styrene
BET surface area(m ² /g)	411	408
T-plot micropore area(m ² /g)	94	86
Total pore volume(mL/g)	1.04	1.05
Micropore volume(mL/g)	0.032	0.027
Average pore size(Å)	156	156

업체에 대한 모니터링을 실시한 결과, 동일한 PS제품 제조공정을 가동 중인 4개 업체가 조사되었으며 발생량은 공정 생산능력의 영향으로 월 10 톤에서 30 톤까지의 예상발생량을 보였으며, 처리유형은 대부분 연료용으로 매각을 시행하고 있었다.

제품의 품질비교 중합실험에서는 초기 1 L Beaker Test를 진행하여 기본적인 중합조건 및 원료 Recipe를 확보할 수 있었으며, 10 L Scale-up 중합반응 및 재현성 실험을 통해 흡착능의 대표지수인 BET(비표면적 지수)지수는 400 m²/g로 양호한 수준으로 고효율의 흡착율을 나타내기에 충분한 것으로 확인하였고, 열안정성 측면에서도 300℃ 이상으로 매우 높게 측정되었다. 이러한 결과는 가교밀도가 매우 높고 불순물 함량이 매우 적다는 것을 의미하는 것으로 기존 원료 SM 사용 고분자 흡착제와 동등한 수준의 다공성 고분자 비드가 제조되었음을 확인할 수 있었다.

제조원가 분석자료에서 보면 주원료인 스티렌모노머만을 단독으로 대비시에는 약 5배 정도의 차이가 있으며, 제조시에 투입되는 다른 부 원료의 구성비 및 가격의 영향을 감안하더라도 최종 제조원가에서도 회수모노머를 사용한 고분자 흡착제가 경제성이 있는 것으

로 보여 향후 사업화 가능성은 충분하다고 판단된다. 국내 해당업체에서 발생하는 회수 모노머를 사용한 고분자 흡착제 사업을 구체적인 실증화를 추진한다면 사업화 가능성은 충분하다고 판단된다.

사 사

이 논문은 산업통상자원부에서 시행한 한국산업단지공단 생태산업단지구축사업 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

Lee, J.-H. Ahn(1996), The variation of surface area in porous poly(styrene-co-divinylbenzene) resin beads, Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry, 7(5), pp. 843-848.

References

1. Price, D.W. and P.S. Schmidt(1998), VOC Recovery through Microwave Regeneration of Adsorbents: Process Design Studies, Journal of the Air and Waste Management Association, 48(12), pp. 1135-1145.
2. Opperman, S.H., Brown, R.C.(1999), VOC emission control with polymeric adsorbents and microwave desorption, Pollution Engineering, 31, pp. 58-60.
3. L. Li, J. Cheng, X. Wen, P. Pi, Z. Yang(2006), Synthesis and characterization of suspension polymerized styrene-divinyl benzene porous microsphere using as slow-release-active carrier, Chinese Journal of Chemical Engineering, 14(6), pp. 471-477.
4. D. C. Gupta, A. G. Beldar, R. Tank(2006), Suspension copolymerization of styrene and divinylbenzene: Formation of beads, Journal of Applied Polymer Science, 101, pp. 3559-3563.
5. P. Roy, P. S. Schmidt(1995), Dielectric loss factors of industrial adsorbents loaded with volatile organic compounds, Proceeding, 30th International Microwave Symposium, Denver.
6. Y-M. Kim, S.-K. Ihm, J.-C. Kim, D.-K.