

마이크로웨이브 熱分解를 利用한 廢 폴리스티렌과 모터 오일 混合物로부터 高分子 原料 物質 回收에 관한 研究†

*姜 泰 遠

公州大學校 化學工學部

Study on Recovery of Polymeric Raw Materials from Waste Polystyrene in Motor Oil using Microwave Thermal Decomposition†

*Tae Won Kang

Department of Chemical Engineering, Kongju National Univ., Kongju, Korea

요 약

폐 폴리스티렌과 모터 오일의 혼합물로부터 마이크로웨이브 열분해를 이용하여 유용한 고분자 원료물질의 회수를 위한 연구를 수행하였다. 마이크로웨이브 반응기로 quartz tube를 사용하였으며 마이크로웨이브 흡수체로 실리콘 카바이드를 사용 하였다. 공정 변수로 마이크로웨이브 입력 파워를 180에서 250 W까지 변화시켰으며, 마이크로웨이브 조사 시간을 30분에서 1시간까지 변화시키며 실험하였다. 열분해를 통하여 얻어진 생성물을 GC/MS를 사용하여 분석한 결과 스티렌, 메틸 스티렌, 톨루엔, 그리고 에틸벤젠이 4개의 주요 회수 성분이었으며, 이 중 폴리스티렌으로부터 스티렌의 회수율은 약 50% 이었다. 열분해에 마이크로웨이브를 사용함으로써 일반 열분해 보다 훨씬 낮은 온도에서 열분해가 이루어졌다.

주제어 : 폐폴리스티렌, 모터오일, 마이크로웨이브, 열분해, 리사이클링

Abstract

A novel microwave-induced pyrolysis was used for the recovery of valuable products from waste polystyrene in motor oil. Quartz tube was introduced as microwave reactor and silicon carbide was used as the microwave absorbent. In the experiments, different pyrolysis conditions were applied, such as time range from 30 minutes to 1 hour and microwave input power range from 180 to 250W. The distillate products from pyrolysis were analyzed with GC/MS. Styrene, 1-methyl styrene, toluene, ethyl benzene were the four main products. Styrene recovery rate from polystyrene was around 50%. Temperature for the complete pyrolysis using microwave was around 300°C which is much lower than that of conventional thermal pyrolysis.

Key words : waste polystyrene, pyrolysis, microwave, thermal decomposition, recycle

1. 서 론

전 세계적으로 폐플라스틱은 재활용 기술의 제한성 및 자연 분해의 어려움으로 인하여 커다란 환경 문제로 대두되고 있다. 지난 20년간 폐플라스틱을 유용하게 재활용하기 위한 방법에 대한 연구가 활발히 이루어져 왔다.

현재 폐플라스틱을 처리하기 위한 4가지의 주된 방법

은 매립, 기계적 재활용, 연소, 그리고 재처리 공정을 거쳐 원료 물질로의 회수를 들 수 있다¹⁾. 원료 물질로의 회수에는 주로 열분해 공정을 사용하게 되는 데 열분해 공정이란 폐플라스틱을 비활성 분위기 하에서 열을 가하여 고분자 물질들을 유용한 저분자 화학 원료 물질로 전환 시키는 공정을 말한다. 열분해를 통하여 얻어진 저분자 생성물은 원료 제조를 위한 정제 라인에 보내어지거나 분리 과정을 거쳐 좀 더 특수한 화학 원료 물질로 생성 되어진다.

† 2006년 5월 25일 접수, 2006년 8월 7일 수리

* E-mail: twkang@kongju.ac.kr

플라스틱의 열분해와 관련하여 Guffey 등은 중질유 하에서 타르샌드 역청탄을 열분해하는 연구에서 폴리스티렌과 다른 고분자 물질들을 이용하여 모사 실험을 수행하였다. 실험 결과에 따르면 중질유 하에서 폴리스티렌의 열분해는 약 400°C 에서 이루어 졌으며, 열분해 생성물인 중질유를 분석한 결과 여러 성분들이 폴리스티렌의 분자 구조와 관련성을 갖고 있었다²⁾. Inomate 등은 스크류 반응기를 사용하여 폴리스티렌과 중질유의 혼합물을 열분해 하는 연구를 수행하였으며 Marsh는 중질유하에서 페폴리스티렌을 열분해 한 후 GC/MS를 사용하여 반응에 의한 생성물들을 규명하였다. Inomate 등이 열분해에 사용한 온도는 470-600°C로 Marsh 가 사용한 열분해 온도 400°C 보다 높았다^{3,4)}.

본 연구에서 가열을 위한 열원으로 이용한 마이크로웨이브란 1 mm 부터 1 m 까지의 파장을 갖는 전자기파로 1980년대 중반 이후부터 화학반응에 이용되어져 왔다. 마이크로웨이브를 이용한 가열은 전통적인 가열에 비하여 현저히 다른 특성 및 장점을 가지고 있다. 물질 내부로 깊이 침투하기 때문에 내부로부터 먼저 가열이 이루어지며, 급속 가열 및 열의 균등한 분배와 물질에 따른 선택적 가열이 가능하다.

본 연구에서 제안하고 있는 마이크로웨이브를 이용한 페폴리스티렌의 열분해는 자동차 오일과 페폴리스티렌의 혼합물, 열분해를 위한 quartz 반응기, 그리고 마이크로웨이브의 높은 흡수체인 실리콘 카바이드를 포함하고 있다. 페폴리스티렌, 자동차 오일, 그리고 실리콘 카바이드가 들어있는 반응기 내로 마이크로웨이브를 조사시키면 마이크로웨이브 흡수체인 실리콘 카바이드가 먼저 가열되고 열전도에 의하여 폴리스티렌과 자동차 오일이 가열되게 된다. 이때 마이크로웨이브는 폴리스티렌 내부로 깊이 침투하여 고분자 연결 구조를 파괴하는 역할을 수행할 수 있어 열분해 시 플라스틱처럼 고분자 고리를 갖는 물질들이 쉽게 분해됨으로써 빠른 시간내에 화학원료물질로의 전환이 이루어지며 결과적으로 열분해에 필요한 에너지가 줄어들게 된다.

열분해 시 폴리스티렌과 혼합하여 사용하는 자동차오일은 폴리스티렌 내부로 용해됨으로써 폴리스티렌 내부 분자들의 운동성을 높여 분해를 쉽게 이루어지게 할 뿐만 아니라, 열분해 시 발생하는 코크 및 가스 성분의 생성물들을 줄여주어 결과적으로 회수율을 높여주고 에너지를 감소시킬 수 있는 역할을 하게 된다.

실험에 사용한 공정 변수는 마이크로웨이브 입력 파워, 열분해 시간이었으며 실험에 사용한 마이크로웨이브

유도 화학반응 장치는 실험실 규모의 장치를 사용하였고 열분해 회수물질들의 분석은 GC/MS를 사용하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치

본 실험에서 사용하기 위하여 개발한 마이크로웨이브 화학반응 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 실험 장치는 크게 분류하면 마이크로웨이브 열분해 시스템과 냉각 시스템으로 구분된다. 마이크로웨이브 열분해 시스템의 구성은 마이크로웨이브 발생장치인 generator(ASTEX Applied Science and Technology Inc., USA), 마그네트론이 들어있는 remote power head, circulator, three stub tuner, wave guide, quartz reactor, dummy load 로 이루어진다. Tuner의 역할은 반응기내 load의 impedance와 generator의 impedance를 일치시킴으로써 반사되어 되돌아오는 마이크로웨이브 에너지를 최소화 하는 것이다. Circulator는 반사 파워가 큰 경우 반사파에 의해 마그네트론이 손상되는 것을 막기 위해 반사파를 dummy load로 전도하여 소모시키는 역할을 수행한다. 마이크로웨이브 발생장치의 power는 250W에서 2.5 KW까지 변환이 가능하며, 파장은 2450 MHz 단일 파장을 발생시킨다. 마이크로웨이브 발생장치로부터 조사된 마이크로웨이브는 마이크로웨이브 유도관(wave guide)를 따라 이동하면서 quartz 반응기를 통과하게 된다. 이때 반응기 내에 들어있는 마이크로웨이브 흡수체인 실리콘 카바이드가 급격하게 가열되어 폴리스티렌의 열분해를 유도하게 된다. 열분해에 참여하고 남은 여분의 마이크로웨이브 에너지는 장치의 맨 뒤에 설치된 dummy load를 순환하고 있는 물에 흡수되어 소진되게 된다. 열분해에 사용되는 순수한 마이크로웨이브 에너지(effective power)의 양을 측정하기 위해서는 generator로부터 발생된 마이크로웨이브 에너지로부터 다시 반사되어 돌아오는 에너지와 장치 뒤에 설치된 dummy load에 흡수되는 에너지를 빼주어야 하는데 이를 위해서 반응기의 앞에 forward 및 reflected power meter, 그리고 반응기 뒤에 forward power meter를 설치 각각의 마이크로웨이브 에너지를 측정함으로써 계산이 가능토록 하였다. 열분해 반응기는 wave guide 관 내부에 설치할 수 있도록 지름 20 mm, 길이 1100 mm의 quartz 재질의 tube로 설계하여 사용하였다. 냉각 시스템은 열분해 시 생성되는 가스를 액상의 생성물로 전환시키기 위한 것으로 시리츠로 연결된 2개의 냉각 타워를 사용하였으며

carrier gas 로는 질소 가스를 사용 하였다.

2.2. 시료 준비 및 실험

폴리스티렌은 광범위한 분야에서 사용되어지고 있으며 또한 열분해 생성 물질이 혼합하여 사용하는 자동차 오일의 열분해 생성 물질과 구분이 잘 되기 때문에 본 실험의 대상 물질로 삼았다. 실험에 사용한 폴리스티렌 소스 물질은 포장 시 완충 역할을 위하여 사용하는 비드(beads)로 하였다. 포장에 사용하는 비드(beads)는 부피가 너무 크기 때문에 건조기 내에서 150°C 정도로 전처리하여 부피를 줄인 후 마이크로웨이브 반응기에 넣어 열분해 실험에 사용하였다⁴⁾. 자동차 오일은 30W (SK Corporation, Korea) 오일을 사용하였으며, 열분해 실험 시 설정하는 마이크로웨이브 입력 파워보다 100W 정도 높은 파워에서 미리 전처리 과정을 거쳐 자동차 오일 중의 가벼운 생성물들을 제거한 후 폴리스티렌의 열분해에 사용하였다. 따라서 열분해 시 얻어지는 생성물 중의 가벼운 생성물들은 모두 폴리스티렌의 분해로부터 얻어졌다고 할 수 있다.

건조된 된 2g의 폴리스티렌, 전처리된 15g의 자동차 오일, 그리고 마이크로웨이브 흡수체인 25g의 실리콘 카바이드를 quartz 반응기에 넣고 균등한 혼합이 이루어지게 한 후 반응기를 마이크로웨이브가 지나가는 마이크로웨이브 유도관내에 위치시킨다. 냉각 시스템 및 더미 로드 에 물을 순환 시킨 후 마이크로웨이브 발생 장치의 파워를 작동시켜 마이크로웨이브를 조사시킨다. 이때 조사된 마이크로웨이브는 마이크로웨이브 유도관을 따라 이동하게 되며 quartz 반응기 내에 들어 있는 마이크로웨이브 흡수체인 실리콘 카바이드에 흡수되어 가열이 이루어지며 열전도에 의한 폴리스티렌과 자동차 오일의 가열이 이루어져 열분해가 이루어지게 된다. 열분해에 의하여 생성된 가스 생성물들은 냉각 시스템을 거치게 되는데 이때 냉각 및 농축을 통한 액상의 생성물이 얻어지며 GC/MS를 이용하여 생성물질에 성분 분석을 수행한다.

폴리스티렌의 열분해 시 자동차 오일을 폴리스티렌과 혼합하여 사용하게 되는데 실험에서 사용한 자동차 오일은 30W 오일로 열분해 과정에서 분해된 생성물들이 재결합 하는 것을 막아주는 역할을 수행한다⁴⁾. 열분해 실험 시 폴리스티렌과 자동차 오일의 혼합비율은 Marsh의 경우 1:10의 무게 비율을 사용하였으나⁴⁾ 본 실험에서는 폴리스티렌과 자동차 오일의 무게 비율을 1:7.5로 혼합하여 실험 하였다.

2.3. 분석

열분해를 통하여 얻어진 생성물을 Gas Chromatography/Mass Spectroscopy(GC/MS, 6890N GC/ 5973 MSD system(Agilent Technologies))를 사용하여 분석 하였다. 분석 컬럼은 15 m fused silica capillary column HP-5MS를 사용하였으며 캐리어 가스는 헬륨을 사용하였다. 온도는 30에서 200°C 까지 상승 시켰으며 승온율은 3°C/min 로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 마이크로웨이브 흡수실험

마이크로웨이브 유도 열분해 공정에서의 가열은 일반적인 열분해 공정에서의 가열과는 매우 다르다. 마이크로웨이브가 어떤 물질에 조사 되었을 때 물질에 따라 3 가지 다른 특성을 보인다. 마이크로웨이브를 반사하거나 통과시키거나 흡수하게 된다. 마이크로웨이브에 의한 가열을 원하는 경우에는 마이크로웨이브를 잘 흡수하는 물질을 포함하여야 한다. 자동차 오일이나 폴리스티렌은 마이크로웨이브를 흡수하지 않기 때문에 마이크로웨이브를 잘 흡수할 수 있는 물질을 자동차 오일과 폴리스티렌 열분해 반응기에 혼합하여 간접 가열을 이루어지게 할 필요가 있다. Table 1은 본 실험에서 마이크로웨이브 흡수체로 사용한 실리콘 카바이드(25g)가 어느 정도 마이크로웨이브 에너지를 흡수하는지를 알아보기 위한 실험을 통하여 얻은 결과표이다.

Forward power는 마이크로웨이브 발생장치에 의하여 발생된 입력 파워를 의미하며 effective power는 forward power로부터 Fig. 1의 circulator 및 맨 끝단의 더미 로드 에 흡수된 양을 빼 양으로 반응기 내의 실리콘 카바이드가 실제로 흡수한 양을 의미한다. 마이크로웨이브 입력 파워를 증가 시킬수록 실리콘 카바이드에 흡수되는 에너지는 증가하였으나 흡수율은 약 57.3~57.5% 수준으로 거의 일정함을 알 수 있었다.

3.2. 폴리스티렌 열분해 실험

일반적인 열분해 경우 온도가 중요한 공정변수 이듯이 마이크로웨이브를 이용한 열분해에서는 마이크로웨이브 입력 파워가 중요한 역할을 수행하게 된다. 본 실험에서는 마이크로웨이브 입력 파워 그리고 마이크로웨이브 반응 시간을 공정 변수로 선정하여 다양한 공정 변수에 따른 열분해 특성을 살펴보았다. 마이크로웨이브 입력 파워는 180W, 200W, 220W, 240W, 그리고

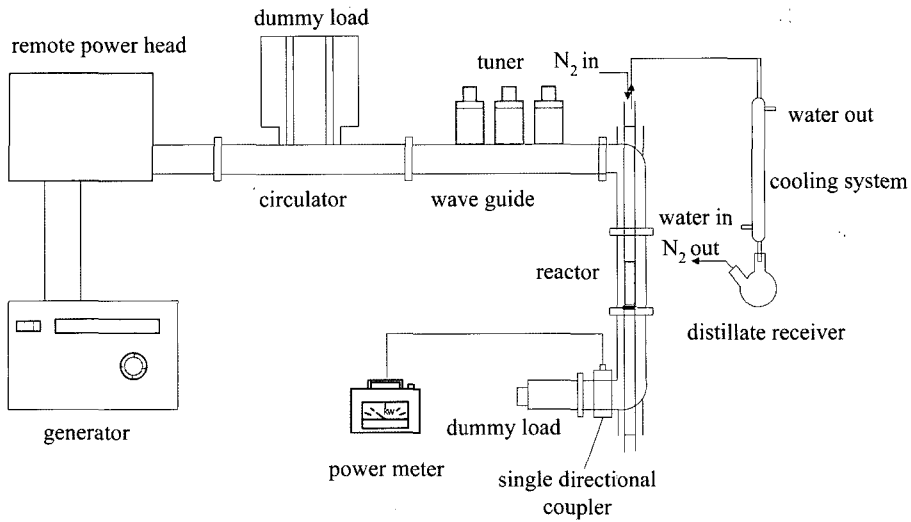


Fig. 1. Schematic drawing of the microwave-induced pyrolysis apparatus.

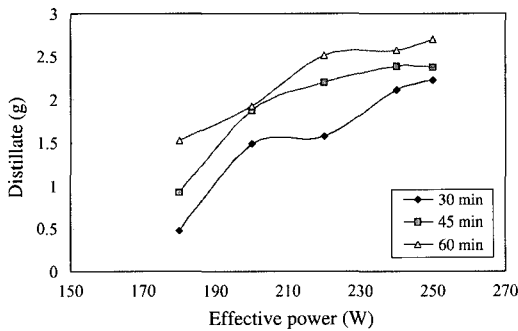


Fig. 2. Effect of Microwave input power on the production of distillate.

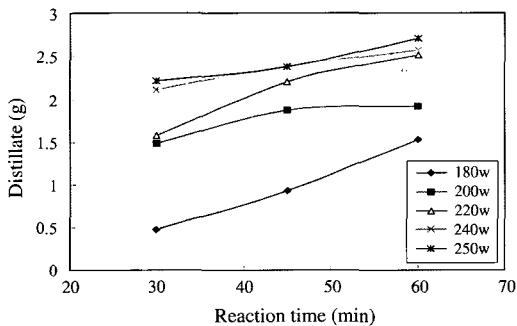


Fig. 3. Effect of decomposition time on the production of distillate.

250W를 사용하였으며 반응시간은 30분, 45분, 그리고 60분으로 설정하여 실험을 수행하였다. Fig. 2와 3은 공

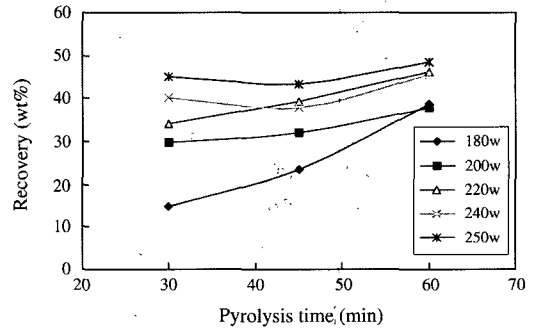


Fig. 4. Styrene recovery rate at various process variables.

정 변수인 마이크로웨이브 입력 파워와 반응 시간에 따른 열분해 농축 생성물의 변화량을 나타낸 그래프이다.

Fig. 2와 3에서 보듯이 반응시간 혹은 마이크로웨이브 입력 파워를 증가시키면 열분해를 통하여 생성되는 농축액의 양은 증가하는 추세를 보이는데 이것은 극히 당연하다. 마이크로웨이브 입력 파워가 낮거나 열분해 시간이 짧은 경우에는 농축액이 시료로 사용한 폴리스티렌의 양(2 g) 보다 작은 것으로 보아 완전 분해가 이루어지지 않은 것으로 보인다. 폴리스티렌의 완전 분해를 이루려면 마이크로웨이브 입력 파워를 220W 이상으로 45분 이상 운전 시켜야 함을 알 수 있다. 이때 마이크로웨이브 반응기의 bed 온도는 약 280°C에서 300°C 정도로 마이크로웨이브를 사용하지 않는 일반적인 열분해 경우의 bed 온도인 400°C^{2,4)}나 470-600°C³⁾와 비교할 때 현저히 낮은 온도에서 분해가 이루어짐을

Table 1. Performance of silicon carbide as microwave absorbent.

No.	1	2	3	4	5	6
Forward power (w)	275	300	325	350	375	400
Effective power (w)	158	172	187	201	215	230
Absorbency(%)	57.5	57.3	57.5	57.3	57.4	57.5

Table 2. Composition of distillate and amount of styrene recovered at 30 min. run.

Effective power	Forward power	Toluene (wt%)	Ethyl-Benzene (wt%)	Styrene (wt%)	1-Methyl Styrene (wt%)	Others (wt%)	Distillate (g)	Styrene (g)
175w	275w	6.02	6.12	61.06	6.45	20.4	0.48	.293
197w	300w	5.6	4.11	39.70	10.51	40.1	1.49	.592
218w	325w	4.60	2.35	43.02	10.09	39.5	1.58	.68
243w	350w	3.84	1.63	38.10	8.56	47.9	2.11	.80
242w	375w	4.53	1.45	40.57	8.41	45.0	2.22	.90

Table 3. Composition of distillate and amount of styrene recovered at 45 min. run.

Effective power	Forward power	Toluene (wt%)	Ethyl-Benzene (wt%)	Styrene (wt%)	1-Methyl Styrene (wt%)	others (wt%)	Distillate (g)	Styrene (g)
177w	275w	4.78	7.18	50.15	6.10	31.8	0.93	.47
191w	300w	4.93	2.61	33.94	9.76	48.8	1.88	.64
220w	325w	3.27	1.59	35.60	8.58	51.0	2.20	.78
238w	350w	3.20	1.44	31.58	7.60	56.2	2.39	.75
252w	375w	3.49	2.41	36.26	7.47	50.4	2.38	.86

Table 4. Composition of distillate and amount of styrene recovered at 60 min. run.

Effective power	Toluene (wt%)	Ethyl-Benzene (wt%)	Styrene (wt%)	1-Methyl Styrene (wt%)	others (wt%)	Distillate (g)	Styrene (g)
180w	4.11	4.48	50.51	13.80	27.1	1.53	0.7
200w	4.80	2.95	39.42	11.64	41.2	1.92	0.75
220w	5.01	1.12	36.80	6.84	50.2	2.51	0.92
240w	4.75	2.41	35.57	7.15	50.1	2.57	0.91
250w	3.40	1.62	33.59	7.51	53.9	2.88	0.97

알 수 있었다. 이는 전자기파인 마이크로웨이브의 고유한 특성인 분자 내 깊이 침투하여 분자간의 연결 고리를 끊어 주는 역할에 기인한 것으로 보여진다.

열분해를 통하여 생성되는 농축액의 성분 분석을 위하여 GC/MS를 사용하였으며 그 결과를 Table 2, 3, 4에 나타내었다. Marsh의 경우 전통적인 열분해 방법으로 얻어진 열분해 농축액을 GC/MS 분석을 한 결과 폴리스티렌으로부터 분해된 주요 생성물은 스티렌, 메틸스티렌, 톨루엔, 에틸벤젠 등이었으며, 완전 분해가 이

루어졌을 때 스티렌이 폴리스티렌 열분해 물질 중의 약 40 wt%를 차지한다고 보고하였다⁴⁾.

본 실험들을 통하여 얻어진 농축액을 분석한 결과 폴리스티렌의 열분해로부터 얻어진 주요 성분들은 스티렌, 메틸스티렌, 톨루엔, 에틸벤젠 등으로 Marsh의 결과와 일치하였으며, 이들 중 스티렌으로의 전환율이 약 50 wt% 정도로 Marsh의 경우에 비해 폴리스티렌으로부터 스티렌으로의 전환율이 다소 높았다. 열분해 시 발생되는 가스 성분의 경우 실험 조건에 따라 전체 피드 양의

1 내지 3 wt% 정도를 차지하였으며 적은 양의 수소, 메탄, 에탄, 그리고 아세틸렌 등을 함유하고 있었다.

Fig. 4는 열분해를 통하여 얻고자하는 주요 생성물인 스티렌의 회수율을 마이크로웨이브 입력 파워 및 열분해 시간에 따라 나타낸 그래프이다. 마이크로웨이브의 입력 파워가 220W보다 적거나 같은 경우 입력 파워를 증가시킴에 따라 스티렌의 회수율이 증가하나 입력 파워가 240W 이상인 경우에는 열분해 시간 증가에 따른 회수율 변화가 크지 않는 것으로 보아 입력 파워를 240W 이상 사용하는 경우 30분 정도의 운전시간이면 충분함을 알 수 있다.

4. 결 론

폐폴리스티렌과 자동차 오일의 혼합물을 마이크로웨이브를 이용하여 열분해 하였다. 본 연구를 통하여 얻어진 결론은 다음과 같다.

(1) 마이크로웨이브를 이용한 열분해는 보통의 열분해 방법과 비교하여 회수율 및 열분해 온도에서 우수한 결과를 보여 주었다.

(2) 마이크로웨이브를 이용한 열분해에서는 열분해 온도가 약 280°C에서 300°C 정도로 전통적인 열분해 온도인 400°C 혹은 470-600°C 보다 낮았다.

(3) 마이크로웨이브를 이용한 폴리스티렌의 열분해 생성물은 스티렌, 메틸 스티렌, 톨루엔, 그리고 에틸벤젠

등이었으며 주요 회수 원료인 스티렌 회수율은 약 50% 수준이었다.

참고문헌

1. Ludlow-Palafox, C. and Chase, H. A. 2001. Pyrolysis of Plastic Wastes Using a Microwave Induced Pyrolysis Process, 6th World Congress of Chemical Engineering.
2. Guffey, F. D., Holper, P. A. and Hunter, D. E. 1991. Summary of Laboratory Simulation Studies of the ROPETE Process. DOE Report. Western Research Institute:Laramie, WY. USA.
3. Inomata Osamer, Hiroshi Ando, Toshiji Abe, Sadao Matsuzawa, and Yukio Shimizu. 1974. Decomposition of Plastic Wastes II. Pyrolysis of Plastic Wastes by the Solvent method Nenryo Kyokaishi (Japan). 53(568), pp. 715-725.
4. John, A. 1993. Marsh, Thermal Processing of Waste Polystyrene in Waste Motor Oil, thesis of master degree, department of chemical engineering, Univ. of Wyoming.

姜 泰 遠

- 현재 공주대학교 화학공학부 교수
 - 본 학회지 제14권 6호 참조
-