J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 12, No. 6, 2003, 47-56
≫ 研究論文 ≪

廢PVC와 電氣爐 製鋼粉塵의 同時再活用을 위한 基礎硏究

李桂承 · †宋泳俊*

日本産業技術總合硏究所 環境調和技術 硏究部門, *三陟大學校 材料金屬工學科

Study on the Synchronous Recycling of EAF Dust and Waste PVC

GyeSeung Lee and †YoungJun Song*

Particle Separation Group, Research Institute for Green Technology, AIST, Japan
**Dept. of Metallurgical Eng., Samchok National University*

요 약

PVC를 열분해시켰을 때에 방출되는 염화수소와 전기로 제강공정에서 발생하는 분진을 반응시켜 PVC의 염소와 분진에 함유되어있는 유가금속을 염화물로 회수하기 위해 국내 I社와 P社의 전기로 제강공정에서 분진을 채취하여 물성을 조사하고, 순수한 PVC 분말과 분진을 혼합하여 펠릿을 제조한 후에 이를 300°C에서 가열하여 생성되는 염화물과 펠릿의 상태를 조사하였다. 분진의 주 구성 광물은 zincite와 franklinite였으며, I dust와 P dust에 함유되어있는 아연중에서 각각 약 50%와 48%가 zincite로 존재하고 있는 것으로 나타났다. 펠릿은 300°C에서 15분이상의 가열로 PVC분말의 모든 염소가 방출되었으며, 방출된 염화수소는 20%의 PVC혼합량까지는 거의 전량이 분진과 반응하여 염화물을 형성하였다. 염화수소와의 반응은 zincite의 반응속도가 franklinite보다 빨라서 먼저 반응하고 이후의 남은 염화수소가 franklinite와 반응하므로 염화철(III)이 생성되지 않기 위한 PVC의 혼합량은 zincite의 양에 좌우된다.

주제어: PVC, 열분해, 염화수소, 전기로 제강분진, 염화물

Abstract

PVC(polyvinyl chloride) powder were mixed with EAF(Electric Arc Furnace) dust and made as pellets. In order to recover the hydrochloride emitted from pyrolysis of PVC and the valuable metals in dust through making chlorides, pellets were roasted at 300°C and investigated about the generation of chlorides. Two dust samples were collected at I steel making Co. and P Co.(called I dust and P dust respectively), which were mainly composed of zincite and franklinite. It was confirmed that about 50% of Zn in I dust and 48% of Zn in P dust compose zincite. The emission of HCl gas was completed in 15 min at 300°C and the HCl mostly reacted with dust and made chlorides under 20% PVC mixed ratio. Because the reaction of HCl with zincite was faster than with franklinit, when generation and volatilization of ferric chloride is not allowed, the equivalent PVC powder mixed ratio in pellet depended on the amount of zincite in dust.

Key words: pvc, pyrolysis, hydrochloride, EAF dust, chloride

1. 서 론

1997년도 우리나라의 전기로 제강공정에서 발생된 분진은 약 28만톤[1]이며 앞으로 점차 늘어날 것으로 예상되어 이의 처리와 재활용에 관한 여러 연구가 발표되어 왔고 시행되어 오고 있다.

현재까지 보고된 전기로 제강분진의 재활용방법은 크게 건식방법과 습식방법으로 나눌 수 있으며, 공정의 복잡함과 폐수처리의 문제가 있는 습식보다는 처리가 간단하고 경제적인 건식이 선호되고 있다. 건식은 주로 환원배소에 의해 납과 아연을 휘발시켜 회수하는 방식으

†2003년 8월 20일 접수, 2003년 11월 27일 수리
†E-mail: yjsong@samcheok.ac.kr

로서 많이 사용되고 있으나, 집진필터에 모이는 염화물의 조해성에 의한 필터의 막힘 현상과 용융 금속이 내화물에 응축되어 로괴(wall accretion)를 생성하는 것이 문제가 되고 있다. 휘발된 염화물이 집진필터에 모이는 현상을 방지하기 위하여 분진을 수세하여 가용성 염화물을 제거한 다음에 환원배소를 하는 방법도 제안되었으나, 폐수의 처리문제와 납이 휘발되지 않고 배소잔사(또는 슬래그) 중에 농축되는 문제가 발생한다. 그리고 이러한 문제들은 재활용공정의 경제성을 낮추고 있으므로, 보다 경제적인 공정의 개발이 요구되고 있다.

한편, 폐플라스틱을 처리할 때에 문제가 되는 것은 폐플라스틱에 함유되는 PVC(polyvinyl chloride)이며, 이는 PVC가 300°C정도에서 열분해되어 다량의 염화수소 가스를 발생시키기 때문이다. 그러므로 PVC를 300°C정도의 온도에서 열분해시키고 발생하는 염화수소 가스를 전기로 분진과 반응시켜 분진에 함유되어 있는 아연과 납 등의 유용성분을 용해도와 증기압이 높은 염화물로 만든다면, 문제가 되고 있는 두 폐기물을 동시에 처리하는 경제적인 공정의 개발이 가능할 수도 있다.

따라서 본 연구는 PVC를 열분해시켰을 때에 방출되는 염화수소와 전기로 제강공정에서 발생하는 분진을 반응시켜 PVC의 염소와 분진에 함유되어있는 유가금속을 염화물로 동시에 회수하기 위한 기초연구로서, 전기로 분진의 물성을 조사하고 순수한 PVC분말과 혼합하여 300°C에서 가열한 후에 생성되는 염화물과 분진의 변화를 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

본 연구에 사용된 시료는 순수한 PVC분말(LS100S,LG화학)과 국내의 전기로 제강업체인 I 社와 P 社의 분진으로서, 분진은 채취 후에 각각 잘 혼합하고 건조하여 사용하였으며 각각 I dust와 P dust라 칭하였다. PVC의 분해에서 발생된 염화수소를 분진과 반응시키기 위하여 PVC분말을 분진과 혼합하여 펠릿을 제조하였다. 분진과 PVC분말을 소정의 배합비로 rod mill에 담은 후에 2시간이상씩 혼합하여 사용하였다. 펠릿의 제조에는 내경이 11 Φmm인 원기둥 모양의 몰드에 혼합물을 넣고 유압프레스기로 200 kgf/cm^{2}의 압력을 30초간 가하여 약 3 g의 원기둥모양의 펠릿으로 제조하였다. 그리고 분석에 필요한 양을 확보하기 위하여 매회 펠릿은 3개씩 사용하였다.

분진과 PVC가 혼합된 펠릿을 배소한 후에 펠릿내에 생성되어진 염화물을 파악하기 위하여 수침출을 하였다. 펠릿을 소정의 온도에서 가열한 후에 유발로 분쇄하고 100 mesh체로 사분하여 모든 시료가 150 μm이하의 크기로 만든 것을 시료로 사용하였다. 그리고 온도조절이 가능하도록 water bath에 연결한 2 L용량의 반응조에 순수를 담아 200 rpm으로 교반하면서 목적온도에 도달하였을 때에 10 g/L의 시료를 투입하고 소정의 시간마다 시료를 채취하여 원심분리한 후에 분석하였다.

시료의 조성은 ICP로 분석하였으며, 염소의 함량은 이온크로마토그래피(IC)로 분석하였다. 시료의 형상은 SEM으로 분석하였으며 EDX mapping으로 시료의 성분분포를 조사하였다. 입도분포는 입도분석기를 사용하여 조사하였으며 XRD로는 시료에 포함된 결정질물질을 조사하였다. 그리고 TGA와 DTA로 시료의 열적성질을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 분진의 물성

Table 1은 본 연구에 사용되어진 시료의 조성을 ICP로 분석한 결과이다. 시료의 주성분은 아연과 철이며 I dust는 P dust에 비해 납과 칼륨, 나트륨, 염소의 함량이 많은 반면 P dust는 철의 함량이 높은 것을 볼 수 있다.

Fig. 1은 분진의 XRD결과로서 아연은 주로 franklinite($ZnFe_2O_4$)와 zincite(ZnO)로 존재하며 철은 franklinte와 magnetite(Fe_3O_4)로 존재함을 알 수 있다. 그러나 I dust의 peak에서는 sylvite(KCl)와 halite(NaCl)를 볼 수 있으나, 상대적으로 알칼리금속과 염소의 함량이 적었던 P dust에서는 볼 수 없다.

Fig. 2는 입도분석결과로서 I dust와 P dust의 median

Table 1. Composition of the dusts. (Unit : wt%)

	Zn	Fe	Pb	Cu	Cd	Al	Ca	Mg	Na	K	Cl
I dust	22.0	22.7	4.16	0.25	0.06	0.67	2.31	1.62	2.31	4.34	6.0
P dust	15.5	39.9	0.67	0.13	0.02	0.16	4.74	1.56	0.68	0.93	1.1

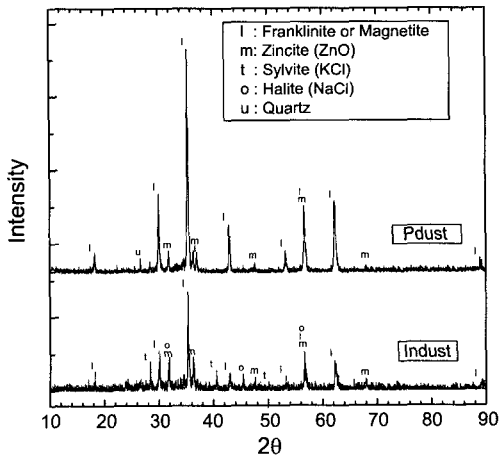


Fig. 1. XRD patterns of the E.A.F. dust.(Cu Kα).

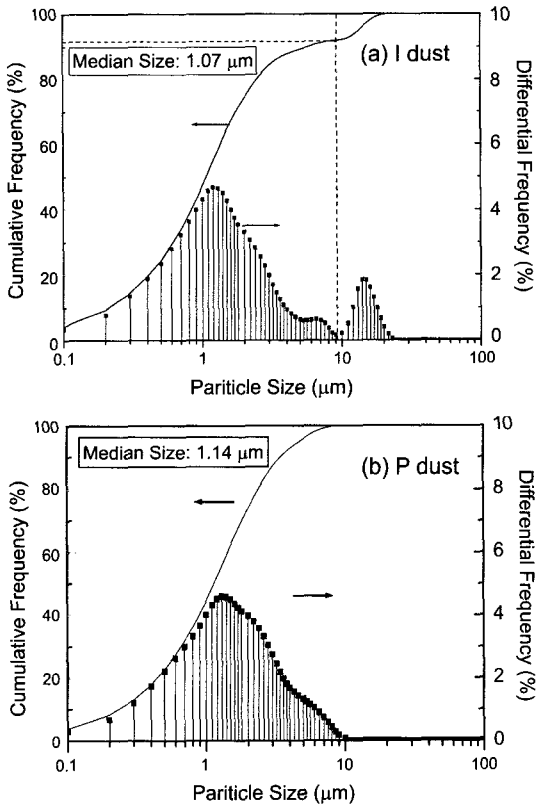


Fig. 2. Particle size distribution of the E.A.F. dust.

size는 각각 1.07, 1.14 μm이며 대부분이 10 μm이하의 입도를 가지나, I dust는 9 μm를 경계로 두 부분으로 나뉘어져 9~12 μm의 크기를 갖는 입자가 약 8%정도임을 알 수 있다.

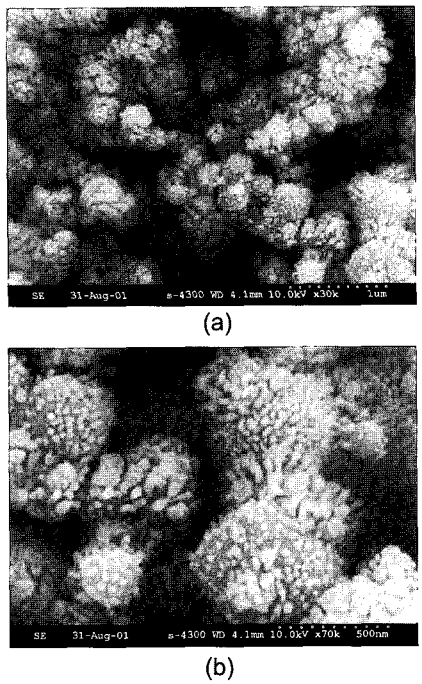


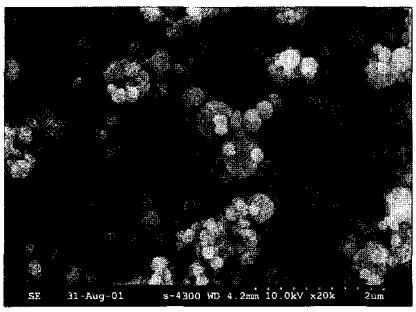
Fig. 3. SEM photographs of I dust.

Fig. 3은 I dust의 SEM사진으로서 시료의 입자가 주로 구형이며 입자의 표면에 약 200 nm정도의 미세 부착물이 형성되어있는 것을 볼 수 있다. 그리고 입자의 대부분이 1 μm정도의 크기를 가지며 10 μm이상의 크기를 가진 입자는 보기 어렵다. 제강분진의 물성에 관하여 연구한 玄鍾泳[2]의 연구결과에 따르면, 분진은 franklinite와 zincite, magnetite등의 미세입자들이 응집하여 서브 마이크론에서 수십 마이크론에 이르기까지 다양한 집적체를 이룬다고 하였다. 그러므로 Fig.3의 SEM사진에서 여러 입자들이 응집되어 있는 것으로 볼 때, 상기의 입도분석 결과에서 9 μm이상의 크기인 입자들은 그보다 작은 크기의 입자들이 응집된 것으로 볼 수 있다.

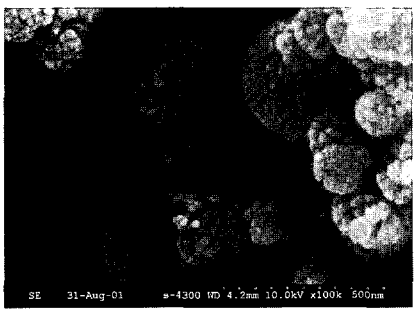
Fig. 4는 P dust의 SEM사진으로서 (a)사진을 보면 입자가 주로 구형임을 알 수 있으며, I dust의 SEM사진에서 볼 수 있었던 입자표면의 미세 부착물은 잘 보이지 않는다. 그러나 일부분에는 사진(b)에서 보이는 바와 같이 I dust와 같은 미세 부착물이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 이처럼 P dust에서 구형입자표면의 미세부착물이 적은 이유는 상기의 시료조성과 XRD결과로부터 알 칼리금속과 염소의 함량차이로부터 생겼음을 추측해 볼 수 있다.

Table 2. Composition of the washed dusts. (Unit : wt%)

	Zn	Fe	Pb	Cu	Cd	Al	Ca	Mg	Na	K	Cl
Washed I dust	29.1	26.7	5.11	0.30	0.03	0.83	2.21	1.84	0.52	0.55	0.55
Washed P dust	17.0	44.2	0.63	0.15	0.02	0.18	3.54	1.77	0.27	0.20	0.15



(a)



(b)

Fig. 4. SEM photographs of P dust.

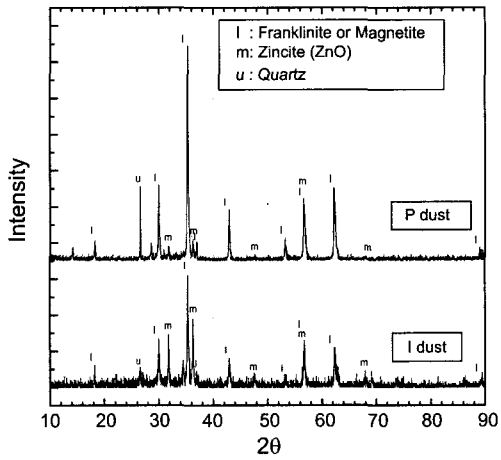
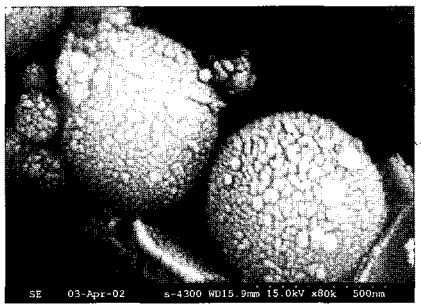
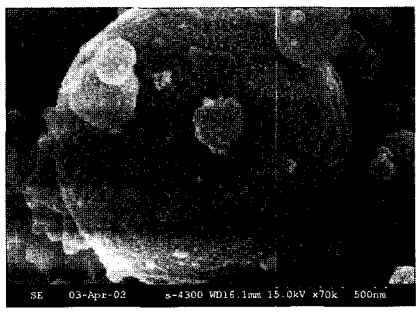


Fig. 5. XRD patterns of washed dust.(Cu K_{α}).



(a)



(b)

Fig. 6. SEM photographs of washed dust.

Table 2는 상온의 순수에 dust를 100 g/L로 투입하고 200 rpm으로 한시간 교반한 후에 여과하여 분진의 조성을 분석한 결과이다. 수세전의 조성과 비교해 보면 칼륨, 나트륨과 함께 염소의 함량이 현저히 줄어들었고 칼슘과 카드뮴의 함량도 소량 줄어들었으며 이에 따라 다른 원소들의 함량이 상대적으로 높아졌다.

Fig. 5는 상기의 수세된 dust의 XRD분석결과이다. 결과를 보면 Fig. 1에서 보였던 알칼리금속 염화물들의 peak가 나타나지 않았으며 이는 분진의 조성을 분석한 상기의 결과와 일치하는 현상이다. 따라서 I dust에서 칼륨과 나트륨은 주로 염화물로 존재하며 이들은 수세에 의해 분진으로부터 제거될 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 수세한 dust의 SEM사진으로서 수세전의 Fig. 3과 비교하여 보면 수세에 의하여 I dust의 입자표면에 존재하던 미세 부착물이 감소하였음을 알 수 있다. 그리고 상기 Table 2의 조성변화에서 주로 알칼리금속과 염소의 함량이 감소하였으므로 미세부착물은 알칼리금속의 염화물로 추측된다.

Fig. 7은 질산의 첨가량에 따른 각 원소의 침출율을 조사한 결과이다. 상온의 순수에 10 g/L의 dust를 투입

하고 200 rpm으로 교반하면서 2N의 질산을 소량씩 투입하여 침출하였다. 측정된 pH는 질산을 투입하고 20분 이상의 반응시간을 주어 pH가 일정해 졌을 때의 값이며 이때의 시액을 채취하고 원심분리하여 분석하였다.

(a)에서 순수에 I dust를 투입하였을 때에는 pH가 약 6이었으며 약 50%의 카드뮴이 침출되었으나 다른 금속원소들은 거의 침출되지 않았다. 이후 0.06 M이상의 질산에서 카드뮴은 전량이 침출되었으며 구리의 침출율도 급격히 증가하여 0.1 M에서 약 86%가 침출되었다. 그리고 아연과 납이 각각 약 50%와 40%의 침출율에서 수렴하였다.

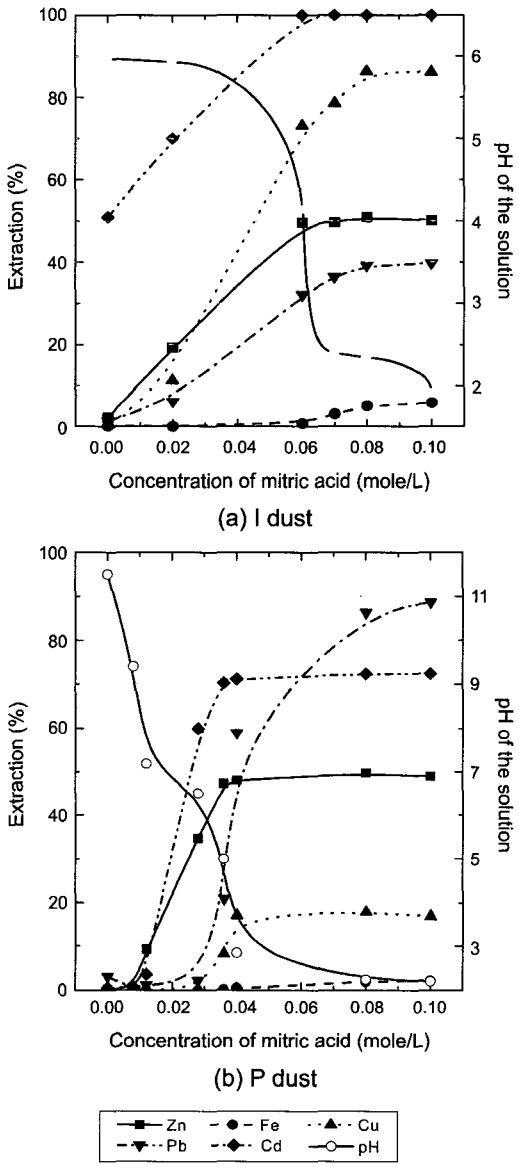


Fig. 7. pH of leaching solution and yield of extraction of elements from the E.A.F. dust at various concentration of nitric acid.

(b)의 P dust를 사용한 경우에는 10 g/L의 dust를 순수에 투입하였을 때에 pH가 약 12였으며 금속들의 침출율이 낮았다. 0.02 M이상의 질산이 투입되었을 때부터 pH가 7이하로 감소하였으며 카드뮴과 아연, 납의 침출율이 증가하였다. 질산의 계속적인 투입에 의해 납의 침출율은 약 90%까지 계속적으로 증가하였으나 아연과 카드뮴은 각각 약 48%과 73%에서 수렴하였다.

I dust와 달리 (b)에서 순수에 P dust만을 투입하였을 때에 모든 원소의 침출율이 매우 낮은 것은 P dust에 염화물이 적을 뿐만 아니라 dust를 투입했을 때의 pH가 높기 때문으로 생각된다. 이와 같은 높은 pH는 상기 Table 1과 2에서 보았듯이 P dust의 칼슘함량이 높고 수세하였을 때에 칼슘의 함량이 줄어들은 것으로 볼 때 미량으로 존재하던 $Ca(OH)_2$가 용해하였기 때문으로 생각된다.

그리고 franklinite의 산침출에 있어서 아연이 침출되어 나오는 속도는 매우 느린 것으로 알려져 있다. 稀黃酸용액으로 franklinite의 침출을 시도하였던 金在元 등의 연구결과[4]를 보면, franklinite는 약산에 난용성으로서 배소 등의 과정을 통해 zinc-ferrite의 구조를 파괴하여 zincite와 Fe_tO로 환원시키지 않으면 침출하기 어렵다고 하였다. 따라서 약산에 의한 아연의 침출은 주로 zincite의 침출에 의한 것으로 볼 수 있으며, 분진에 존재하는 아연 중에서 I dust의 약 50%와 P dust의 약 48%는 zincite로 존재한다고 볼 수 있다.

3.2. PVC의 열분해와 분진의 반응

Fig. 8은 연구에 사용된 PVC분말의 입도를 분석한 결

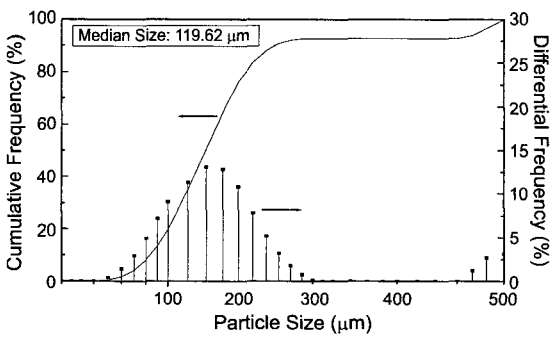


Fig. 8. Particle size distribution of PVC powder.

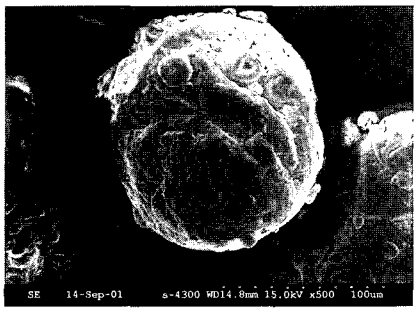


Fig. 9. SEM photograph of PVC powder.

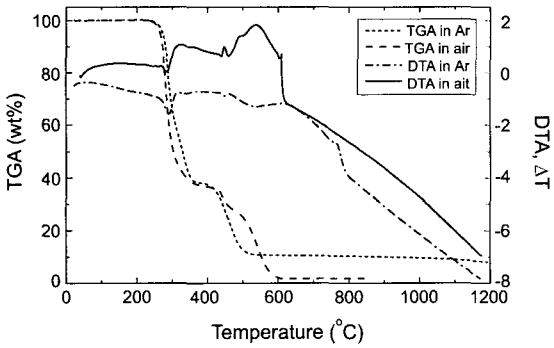


Fig. 10. TG-DTA analysis of the PVC powder(Heating rate of 10°C/min, Ar and air atmosphere).

과로서 대부분 200 μm이하의 크기를 가지고 있으며 median size는 119.62 μm였다. Fig. 9는 PVC분말의 SEM사진으로서 입자의 모양이 대부분 구형에 가까움을 알 수 있다.

PVC는 300°C이하에서 열분해하여 염화수소를 발생하는 것으로 알려져 있다. Fig. 10은 연구에 사용된 PVC 분말의 열분해온도와 감량 등을 알아보기 위하여 PVC 분말을 아르곤과 공기분위기에서 각각 TG-DTA한 결과로 승온속도는 10°C/min였다.

TGA결과를 보면 분위기에 상관없이 200°C이상부터 감량이 일어나기 시작하여 350°C까지의 감량폭이 약 62%에 이른다. 이는 약 58%의 염화수소와 함께 소량의 탄화수소화합물들이 휘발된 것으로 보이며, 58%의 염화수소 외에 약 4%의 감량이 일어나게 한 휘발성분으로는 벤젠과 톨루엔 등이 휘발되는 것으로 알려져 있다.[5)]

아르곤 분위기의 경우에는 400°C이상부터 남아있는 탄화수소화합물이 열분해 되어 주로 오일 또는 가스의 발생에 의한 약 28%의 감량이 일어나며 약 10%의 탄소가 잔류한다. 공기분위기일 경우에는 600°C이하에서 잔류물이 모두 산화되었고 DTA에서는 발열피크로 나타났다.

이상의 결과에서 알 수 있듯이, PVC는 300°C이하에서 염화수소가스를 발생시키고 잔류하는 탄화수소화합물의 열분해는 400°C이상부터 일어난다. 따라서 탄화수소화합물과의 반응을 배제하고 염화수소와 분진의 반응만을 알아보고자 펠릿을 300°C에서 가열한 후에 이를 분석하고 수침출하였다.

Table 3은 펠릿의 성형 압력에 따라 열분해에서 발생되어지는 염화수소와 분진의 반응률이 달라지는 지를 확인하고자 행한 실험의 결과로서, 성형 압력 따른 펠릿의 밀도와 300°C에서 한시간 가열하였을 때의 중량감소율을 나타낸 것이다. 이 때의 중량감소는 주로 미반응 염화수소의 휘발에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 그리고 가열시에는 로내부에 아르곤 가스를 4L/min으로 주입하였으며 이는 이후의 실험에서도 동일하게 하였다.

I dust는 50 kgf/cm^{2}이상의 성형 압력이면 실험에 충분한 강도를 갖는 펠릿이 제조되었으나, P dust는 100 kgf/cm^{2}이하의 압력에서는 펠릿의 형태를 유지시키기

Table 3. Density of the pellet as the pressure and the mixing ratio of PVC powder, and weight loss of the pellet by roasting at 300°C for 1 hour at Ar atmosphere(Density : g/cm^3, Weight loss : wt%).

Pressure(kgf/cm^2)		PVC-10 %		PVC-20%		PVC-30%	
		Density	Weight loss	Density	Weight loss	Density	Weight loss
I dust	50	2.094	2.96	1.791	5.02	1.524	8.56
	100	2.259	3.01	1.924	5.07	1.655	8.73
	150	2.324	3.02	2.006	4.98	1.76	8.71
	200	2.38	2.99	2.068	5.02	1.812	8.49
P dust	150	2.097	4.86	1.902	6.98	1.574	11.33
	200	2.229	4.76	1.945	7.06	1.713	11.11

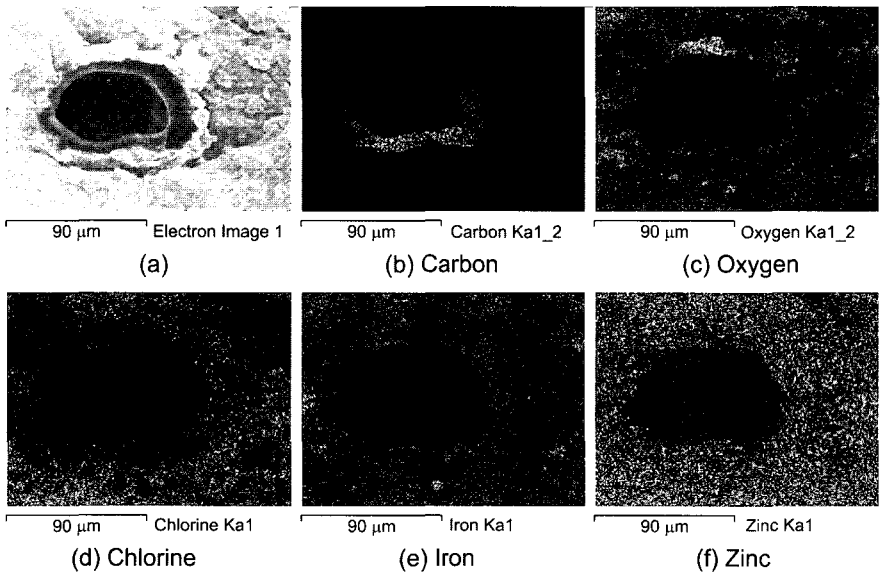


Fig. 11. EDX mapping of the cross section of the pellet(PVC 10% pellet of I dust was roasted at 300°C for 1 hour).

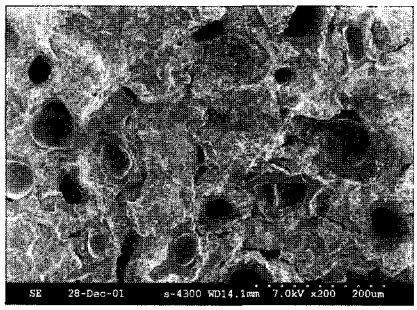
어려워서 실험에 사용할 수 없었다.

실험결과를 보면 압력의 증가에 따라 펠릿의 밀도가 증가하였으나, 중량감소율은 거의 비슷하였다. 이는 PVC의 열분해에서 발생되어지는 염화수소와 dust의 반응이 펠릿의 밀도에 큰 영향을 받지 않는다는 것을 말해준다. 따라서 이후의 실험에서는 I dust와 P dust 모두 200 kgf/cm^{2}의 압력으로 제조한 펠릿을 사용하였다.

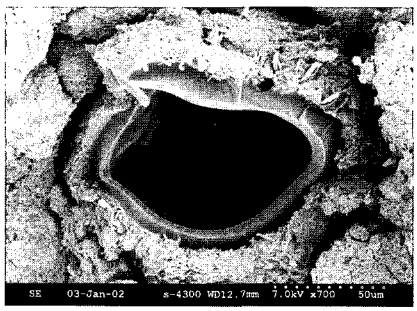
Fig. 11은 I dust에 10%의 PVC분말을 혼합하여 제조한 펠릿을 300°C에서 한시간 가열한 후에 원기둥 모양의 펠릿을 쪼개어 단면을 EDX mapping한 것이다. (a)의 사진을 보면 약 100 μm의 크기로 중앙에 공동을 가지고 있는 물체를 볼 수 있다. 그리고 (b)사진은 탄소의 map으로서 물체가 탄소로 구성된 속빈 구체임을 나타낸다. 크기와 성분으로 볼 때 이는 PVC분말로부터 염화수소가 발생되고 남은 탄화수소로 판단된다. (d)사진은 염소의 map으로서 PVC의 열분해에서 잔류한 입자는 매우 어두우며 바깥부분만이 밝은 것을 볼 수 있다. 따라서 PVC는300°C의 가열로 분해되어 모든 염소를 방출하고 탄화수소화합물만이 남으며, 방출된 염소는 분진과 반응하여 펠릿에 남게 됨을 알 수 있다.

Fig. 12는 분진에 PVC분말을 10% 혼합하여 제조한 펠릿을 300°C에서 가열하고 각 시간에 따른 펠릿의 단면을 나타낸 SEM사진이다.

(a)의 15분에서의 사진을 보면 열분해가 일어나 중앙에 공동을 가진 구체들이 보이며 이는 상기 Fig. 11의



(a) I dust pellet roasted 15 min



(b) P dust pellet roasted 30 min

Fig. 12. SEM photographs of the cross section of pellets (PVC 10%, 300°C).

EDX mapping에서 PVC가 열분해 한 후에 잔류하는 탄화수소화합물임을 확인한 바 있다. 그리고 이 잔류물이 단면을 따라서 쪼개져 있음을 볼 수 있고, 이는 잔류물

이 펠릿을 이루는 분진과 융합되어 있음을 말해준다.

30분 가열한 펠릿의 사진인 (b)를 보면 구체의 외부에 염화수소가스와 반응한 분진이 이루는 층을 이루고 있으며, 분진이 본래의 형태를 잃고 PVC의 잔류물과 융합되어 있음을 알 수 있다.

3.3. 수침출

분진과 PVC가 혼합된 펠릿을 배소한 후에 펠릿 내에 생성되어진 염화물을 파악하기 위하여 배소한 펠릿을 수침출 하였다.

Fig. 13의 (a)와 (b)는 분진에 PVC분말을 각각 10, 20, 30%씩 혼합하여 제조한 펠릿을 300°C에서 1시간 가열한 후에 이를 100 mesh(150 μm)이하의 크기로 모

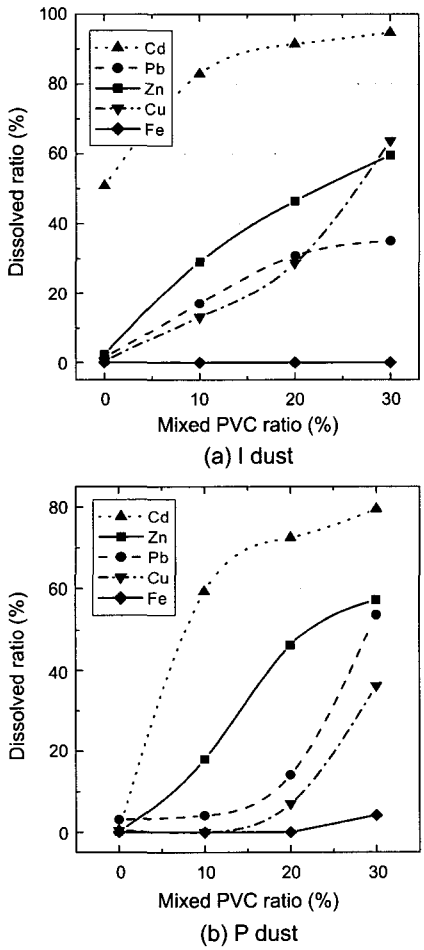


Fig. 13. Dissolving ratio of elements from pellets as the mixed PVC ratio(Pellet was roasted at 300°C for 1 hour).

두 분쇄하고 80°C의 순수에 10 g/L을 투입하여 5분간 200 rpm으로 교반한 후에 액을 원심분리하여 상등액을 분석한 결과이다. PVC의 혼합비에 따른 pH를 보면 10%와 20%가 혼합되어 가열한 펠릿의 분쇄물을 투입하였을 때의 pH는 두 시료 모두 5.4였고 30%의 분쇄물을 투입했을 때의 pH는 I dust의 경우에 4.2였으며 P dust의 경우에 3.1이었다. 5분에서의 액을 채취한 것은 2시간까지의 예비실험결과에서 아연, 납, 카드뮴의 각 농도가 5분만에 최대용해량을 나타내었으며 시간이 지남에 따라 용존량이 점차 줄어들었기 때문이다. 이렇게 각 이온의 농도가 줄어든 이유는 다음과 같이 생각된다. 실험결과를 보면 철이 거의 용해되지 않았는데, 이는 용액의 pH가 4이상이고 200 rpm으로 교반하여 공기중의 산소와의 접촉이 충분한 조건이므로 용액속의 철이온이 $Fe(OH)_3$로 쉽게 침전하기 때문이다. 그리고 $Fe(OH)_3$는 콜로이드의 상태로 비표면적이 넓고 표면의 흡착력이 강하여 액속의 현탁된 미립자나 이온들과 쉽게 공침한다.[6] 따라서 각 이온이 $Fe(OH)_3$와 공침하는 양을 줄이기 위해 용해시간을 단축시키도록 온도를 높여 80°C의 순수를 사용하였으며 5분에서의 시액을 채취하였다. I dust에서의 결과인 (a)를 보면 카드뮴은 Fig.7의 약산의 침출결과에서 보았듯이 약 50%가 PVC의 혼합이 없이 침출되었으며, 혼합율에 따라 침출율이 증가하여 30%의 혼합에서 약 95%가 침출되었다. 그리고 아연, 납, 구리의 침출율도 PVC분말의 혼합율에 따라 증가하였는데, 20%의 혼합율에서의 아연과 납의 침출율을 보면 Fig.7의 약산의 침출에서 각 원소가 수렴한 결과와 비슷함을 알 수 있다.

P dust의 결과인 (b)를 보면 10%와 20%의 경우에는 상기의 I dust의 실험에서와 마찬가지로 철이 침출되지 않았으나 30%의 경우에는 약 4.1%의 철이 침출되었는데, 이는 30%에서의 pH가 약 3.1로 $Fe(OH)_3$의 용해도가 높아지기 때문으로 생각된다.

아연은 20%에서 약 46.1%의 침출율을 보이는데, 이는 I dust에서와 마찬가지로 Fig. 7에서 아연이 수렴한 결과와 유사하다.

Fig. 14는 P dust와 상기 Fig. 13(b)의 실험에서 가열한 P dust의 펠릿을 XRD분석한 결과이다. 결과를 보면 10%까지는 zincite의 peak를 볼 수 있으나 20% 이상에서는 zincite의 peak가 사라지고 hematite의 peak가 나타났음을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 상기의 실험결과를 종합하여 보았을 때에 zincite의 아연이 franklinite의 아연보다 먼저 염화물을 형성하기 때문임

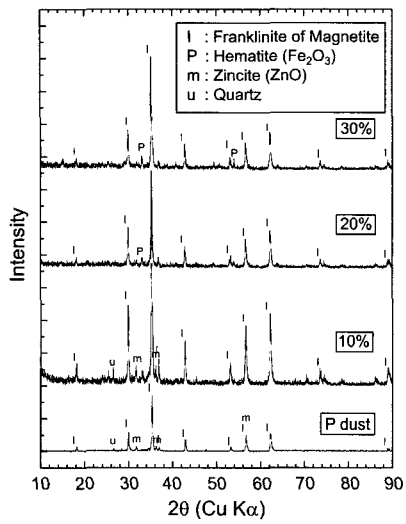


Fig. 14. XRD patterns of P dust and the roasted pellets of various PVC content(pellet was roasted at 300°C for 1 hour).

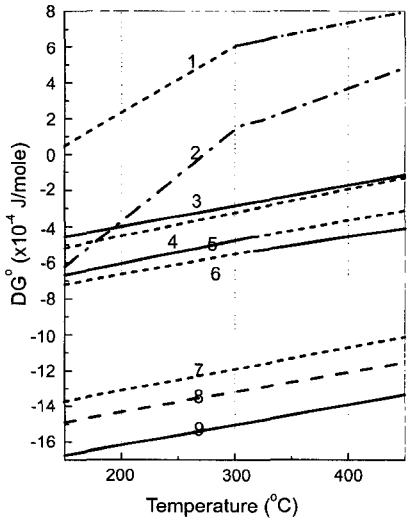


Fig. 15. Changes of ΔGo as a temperature.[7,8]

을 알 수 있다.

따라서 상기 Fig. 13의 실험에서 약 20%의 PVC혼합율에서 zincite로 존재하는 아연의 대부분이 침출된 것으로 볼 수 있고, 30%에서 그 이상으로 침출된 각각 약 9%의 아연은 franklinite로부터 침출되어진 것으로 볼 수 있다.

이러한 현상은 Fig. 15에 나타낸 예상되는 반응들의 자유에너지 변화로부터 설명할 수 있다. 즉 염화수소가 분진과 반응할 때에 가장 빨리 염화물을 생성하는 것은 반응의 자유에너지가 가장 낮은 칼슘과 납, 카드뮴(식 (7), (8), (9))이며, 이후에 zincite(식(6))가 반응하여 아연의 염화물이 생성될 것으로 예상된다. 그 후에 franklinte가 반응하여 아연과 철의 염화물이 생성되고 이 과정에서 hemitite가 생성되는 것으로 볼 수 있다.

(1) $Fe_2O_{3(s)}+6HCl_{(g)}=2FeCl_{3(s,l,g)}+3H_2O_{(g)}$
(2) $ZnFe_2O_{4(s)}+8HCl_{(g)}=ZnCl_{2(s,l)}+2FeCl_{3(s,l,g)}+4H_2O_{(g)}$
(3) $MgO_{(s)}+2HCl_{(g)}=MgCl_{2(s)}+H_2O_{(g)}$
(4) $Fe_3O_{4(s)}+2HCl_{(g)}=FeCl_{2(s)}+Fe_2O_{3(s)}+H_2O_{(g)}$
(5) $ZnFe_2O_{4(s)}+2HCl_{(g)}=ZnCl_{2(s,l)}+Fe_2O_{3(s)}+H_2O_{(g)}$
(6) $ZnO_{(s)}+2HCl_{(g)}=ZnCl_{2(s,l)}+H_2O_{(g)}$
(7) $CdO_{(s)}+2HCl_{(g)}=CdCl_{2(s)}+H_2O_{(g)}$
(8) $CaO_{(s)}+2HCl_{(g)}=CaCl_{2(s)}+H_2O_{(g)}$
(9) $PbO_{(s)}+2HCl_{(g)}=PbCl_{2(s)}+H_2O_{(g)}$

Fig. 16은 상기 Fig. 13의 실험에서 배소후에 펠릿에 잔류하여 침출된 염소의 양을 PVC의 혼합량에 따라 나타낸 그래프이며, 이 비율은 분진에 함유되어 있던 염소와 PVC에 함유되어있던 염소의 총량으로부터 구한 것이다. 결과를 보면 10%의 혼합량에서는 거의 모든 염소가 펠릿에 잔류하였으나 I dust에서는 30%의 혼합량에서 75.3%의 염소만 침출되었으며 P dust에서는 20%와 30%의 혼합량에서 각각 85.1%, 68.9%의 염소만 침출되었다. 이는 PVC에서 방출된 염화수소가 분진과 반응하지 않고 펠릿의 외부로 방출된 양도 있겠으나 주로 염화철이 기화하여 잔류펠릿으로부터 침출되지 않은 것으로 볼 수 있다. 실제로 배소한 펠릿을 분석한 결과를 보면 I dust는 10%, 20%에서는 철이 거의 기화하지 않았으나 30%의 PVC혼합량에서 약 14%의 철이 휘발되었고 P dust는 20%의 혼합량에서 약 4.3%, 30%의 혼합량에서 약 17%의 철이 휘발되었다. 그리고 펠릿을 구성하는 전원소의 물질수지를 알 수는 없으므

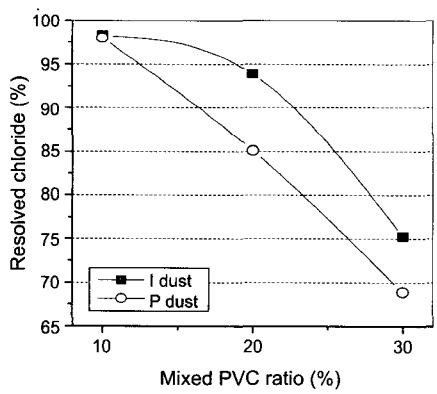


Fig. 16. Dissolved chloride from the roasted pellet as the mixed PVC ratio.

로 염화수소의 반응율을 정확히 계산하기는 어려우나, 휘발된 철에 사용된 염소를 계산하면 PVC에서 발생된 염화수소가스는 20%의 PVC혼합량까지는 거의 전량이 분진과 반응하였다고 볼 수 있다.

상기 분진에 함유된 아연중에서 zincite로 존재하는 부분은 I dust와 P dust가 각각 50%, 48%인 것으로 나타났다. PVC에서 분해된 염화수소가 모두 zincite와 반응한다고 가정하였을 때에 zincite의 아연을 모두 염화아연으로 만들기 위해 필요한 PVC의 혼합량을 계산하면 I dust가 약 20.5%이고 P dust가 약 13.9%이다. 따라서 I dust에서 20%의 PVC혼합량까지, 그리고 P dust에서 10%의 혼합량까지는 zincite가 염화수소와 먼저 반응하여 염화아연을 형성하고 I dust의 30%와 P dust의 20, 30%에서 zincite와 반응하고 남은 염화수소가 franklinite와 반응하는데, 이때 생성된 염화철(III)의 비등점이 매우 낮아서 기화한다고 볼 수 있다. 그러므로 염화철이 기화하는 것을 원치 않을 경우에 적절한 PVC와 분진의 혼합 당량은 zincite의 양에 따라 결정된다고 볼 수 있다.

4. 결 론

PVC를 열분해하였을 때에 방출되는 염화수소를 전기로 제강공정에서 발생하는 분진과 반응시켜 회수하기 위해, 분진의 물성을 조사하고 PVC분말과 분진을 혼합하여 펠릿을 제조한 후에 이를 300°C에서 가열하여 생성되는 염화물과 배소후의 펠릿의 상태를 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 분진의 주 구성광물은 franklinite($ZnFe_2O_4$)와 magnetite(Fe_3O_4), zincite(ZnO)이고, 입자는 구형이며 median size는 I dust가 1.07 μm, P dust가 1.14 μm이다. I dust의 알칼리금속은 염화물로 존재하여 sylvite(KCl)와 halite(NaCl)의 결정이 관찰되었다.

2. 상온의 순수에 10 g/L의 분진을 투입하고 약질산으로 침출하였을 때에, 0.1 mole/L이하의 질산농도에서 I dust는 카드뮴의 전량과 납의 약 85%가 침출되었고 P dust는 약 90%의 카드뮴과 약 72%의 납이 침출되었다. 그리고 I dust와 P dust의 아연중에서 각각 약 50%와 48%의 아연이 zincite를 구성하고 있는 것으로 나타났다.

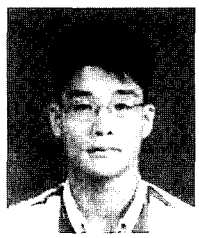
3. 300°C에서 15분이상의 가열로 PVC분말의 모든 염소가 방출되었으며, 방출된 염화수소는 20%의 PVC 혼합량까지 거의 전량이 분진과 반응하여 염화물을 형성하였다. 염화수소와의 반응은 zincite의 반응속도가 franklinite보다 빨라서 먼저 반응하고 이후의 남은 염화수소가 franklinite와 반응하므로 염화철(III)이 생성되지 않은 PVC의 혼합량은 zincite의 양에 좌우된다.

참고문헌

1. (사)한국자원리싸이클링학회, 1999: 리싸이클링백서, (사)한국자원리싸이클링학회, 文知社, p. 338.
2. 玄鍾泳, 1999: 電氣爐 製鋼粉塵의 黃化칼슘에 依한 安定化 處理, 博士學位論文, pp. 36-46.
3. 김천한, 안운선, 1987: 무기화합물의 성질, 화학데이타-SI단위, 탐구당, pp. 16-73.
4. 金在元, 金會楨, 1965: 亞鉛의 濕式冶金을 爲한 Zinc-ferrite에 關한 硏究, 金屬學會誌, **3**(4), pp. 133-139.
5. 홍순정, 오세천, 이해평, 김희택, 류경옥, 1995: PVC의 열분해 특성에 관한 연구, J. of the Korean Institute of Chemical Engineers **37**(4), p. 517.
6. 손진군, 변태봉, 이재영, 김대영, 1996: 철강산업발생 폐산세액 재활용을 위한 불순물 제거 연구, J. of The Korean Inst. of Resources Recycling **5**(2), p. 61.
7. Ihsan Barin, 1995: Thermochemical Data of Pure Substances, Third Edition, VCH Pub. Inc.
8. Taihei, Shimada, Takaharu, Kajinami, Takehiko Kumagi, Shohei, Takeda, Jun-ichiro, Hayashi, and Tadatoshi, Chiba, 1998: Characteristics of Vaporization of Coal Ash Minerals Chlorinated by Gaseous Hydrogen Chloride, Ind. Eng. Chem. Res. 37, p. 895.

宋 泳 俊

- 1994. 3-1998. 12 삼척대학교 시간강사
- 1997. 2 인하대학교 자원공학과 공학박사
- 1998. 12-2002. 2 日本産業技術總合硏究所 硏究員
- 2002. 2-현재 삼척대학교 재료금속공학과 전임강사



李 桂 承

- 2002.8 인하대학교 자원공학과 공학박사
- 2002.10-현재 日本産業技術總合硏究所