

스크류반응기를 이용한 혼합플라스틱의 물리적 탈염소에 관한 연구[†]

*金相國 · 嚴有珍 · 丁守鉉

韓國에너지技術研究院 에너지전환연구부

A Study on Physical Dechlorination of Mixed Plastics using Screw Reactor[†]

*Sang-Guk Kim, Yujin Eom and Soo-Hyun Chung

Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yusung-gu, Daejeon 305-343, KOREA

요 약

열가소성수지인 PVC는 우수한 물성을 가지고 있어 다양한 용도로 사용되지만 높은 염소함량으로 인하여 폐기할 때 환경문제를 야기한다. PVC로부터의 탈염소반응이 기타 플라스틱 열분해 반응보다 낮은 온도에서 일어나는 점을 이용하여 전처리공정으로의 탈염소반응 연구를 수행하였다. 반응기는 교반능력이 우수한 2축 스크류반응기를 사용하였다. 실험변수는 1차반응기온도, 2차반응기온도, 혼합플라스틱의 PVC농도, 혼합플라스틱 점도, 공급량, 2차반응기의 스크류회전수이다. 적절한 공정조건하에서 탈염소율은 90% 이상이었으며 탈염소공정에서 배출되는 염소가스를 물에 흡수하여 염산으로 회수가 가능하였다. 염소 물질수지를 위하여 스크류반응기 전후의 염소 흐름을 분석하였다.

주제어 : PVC, 스크류반응기, 혼합플라스틱, 탈염소율

Abstract

PVC is the thermoplastic offering excellent material properties. PVC has been used in wide variety of applications, however, it causes environmental problems when it is discarded because of its high chlorine content. Since dechlorination reaction of PVC is taking place at relatively low temperature compared to the pyrolysis temperature of plastics, study on the dechlorination reaction has been carried out as a pre-treatment process. Twin screw reactor which shows excellent mixing capabilities is employed. Experimental variables are the first and second reactor temperature, PVC content in mixed plastics, viscosity of mixed plastics, feeding rate, rotational speed of the second reactor. Over 90% of dechlorination ratio can be obtained under proper operation conditions. Chlorine gas evolved from reactor is absorbed in water and can be recovered as a hydrochloric acid. Analysis had been done on chlorine flows by taking material balance over reactor.

Key words : PVC, screw reactor, mixed plastics, dechlorination ratio

1. 서 론

PVC는 열가소성수지이며 vinyl chloride로부터 라디칼중합반응에 의하여 생산된다. PVC는 화학구조상 폴리머 chain과 염소분자가 느슨한 분자결합을 하고있기 때문에 가공시 염소분자가 쉽게 떨어져 나가는 단점이 있었으나 안정제를 개발하여 이를 해결하였으며 또한

가소제(plasticizer)와 혼합하여 상온에서 탄성을 지닐 수 있도록 하였다¹⁾. PVC는 우수한 물성을 가지고 있기 때문에 다양한 제품의 원료로 사용되고 있지만 폐기할 때 각종 문제를 야기한다. PVC중 염소함량은 부피로 약 56%를 차지하고 있기 때문에 합성가스나 모노머로 회수, 연료유로의 회수, 직접연소하는 경우 염소성분으로 인하여 재활용이 제한되어 왔다. 따라서 PVC를 포함한 폐플라스틱을 재활용시 탈염소기술은 전처리공정으로 필수적이다. 폐플라스틱의 열분해반응은 아래 식으로 나타낼 수 있다²⁾.

[†] 2005년 11월 8일 접수, 2006년 1월 18일 수리

*E-mail: sgkim@kier.re.kr

$$\frac{dx}{dt} = k_0 e^{\frac{-E}{RT}} (1-x)^n \quad (1)$$

여기에서 x 는 전환율, k_0 는 빈도상수, E 는 활성화에너지, n 은 반응차수를 나타낸다. PVC는 기타 열가소성 플라스틱(PP, PE, PS등)에 비하여 빈도상수 및 활성화에너지가 낮으므로 라디칼 체인반응에 의한 PVC로부터의 탈염소반응이 기타 플라스틱의 열분해 반응보다 낮은 온도에서 일어난다. 따라서 PVC를 포함한 혼합폐플라스틱을 처리시 반응기의 온도를 조절함으로 PVC로부터 탈염소공정을 기타 플라스틱의 열분해공정의 전처리 공정으로 구성할 수 있다. 일반적으로 PVC의 열분해 반응은 다음의 2단계로 일어난다. 섭씨 327도 이하에서는 주반응은 자유유리기가 포함된 탈염소화 반응으로 카본간의 이중결합이 형성되면서 HCl이 발생하며 이때 아주 소량의 벤젠, 톨루엔등이 발생한다. 섭씨 327도 이상에서는 탈염소화된 폴리머의 분해반응이 일어나면서 linear 또는 cyclic구조를 가진 저분자량의 탄화수소로 전환된다. PVC로부터 탈염소화반응은 섭씨 350도 일 때 거의 완결되는 것으로 알려져 있다.

일본 및 독일에서 상용화를 목표로 PVC를 포함한 폐플라스틱을 처리할 수 있는 열분해공정이 개발되고 있으며 일부 공정에서는 염화수소가스를 회수하여 재이용하기 위한 목적을 기본개념으로 하고 있다³⁻⁵⁾.

본 연구에서는 교반 및 혼합효과가 우수한 2대의 2축 스크류반응기를 이용하여 PVC가 포함된 혼합플라스틱으로부터 탈염소반응연구를 수행하였다. 스크류반응기온도, 혼합플라스틱중 PVC농도, 혼합플라스틱 점도, 시료공급량, 2차 반응기 스크류회전수가 탈염소반응에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 혼합플라스틱에 포함된 염소의 흐름을 파악하기 위하여 염소의 물질수지를 구하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치

전술한 바와 같이 PVC의 열분해 특성상 염소분해반응은 섭씨 350도 이하에서 일어나며 섭씨 400도이상에서 카본사이의 결합이 끊어지는 열분해반응이 일어난다. 따라서 PVC가 혼합된 폐플라스틱을 섭씨 270-350도로 가열하여 다른 플라스틱을 분해하지 않고 염소를 제거하는 것이 이론적으로 가능하다. 하지만 실제 탈염소공정에서 해결하여야 할 문제점들이 있다. 첫째는 PVC

로부터 탈염소반응이 진행되는 동안 폴리엔이 생성되어 경화되는 경향이 있다⁶⁻⁷⁾. 이 때문에 열분해과정에서 탈염소반응이 진행됨에 따라 바깥쪽이 굳어지고 내측의 탈염소반응이 늦어지기 때문에 내부까지 균일하게 가열하고 혼합하는 기술이 필요하다. 둘째는 PVC에는 전술한 바와 같이 가스제와 안정제등 각종 첨가물이 포함되어 있으므로 탈염소시 가스제의 분해가스가 발생하고 결정이 석출될 수 있으므로 이들 가스와 분해물을 회수하여야 한다. 폐플라스틱으로부터의 탈염소실험장치 구성도는 Fig. 1과 같다.

일정한 비율로 혼합된 혼합플라스틱은 사전에 조정된 스크류 피더를 통하여 1차반응기에 공급된다. 1차반응기에 원료가 공급되는 효과를 제외한 지역에 2개의 전기히터를 설치하여 온도를 조절할 수 있도록 하였다. 호파아래 반응기에 전기히터를 설치하면 호파에서 투입된 혼합플라스틱이 고온으로 인하여 표면일부가 녹아 서로 달라붙게되어 입구를 막을 수 있다. 공급량은 스크류 회전속도를 변화시켜 조절한다. 플라스틱을 교반 및 이송하는 축을 회전시키는 모터는 30:1의 감속기와 연결되어 저속에서 강한 힘을 발휘하도록 하였다. 반응기는 혼합플라스틱으로부터 염화수소가스를 분리시키기 위하여 필요한 온도까지 가열할 수 있는 전기히터와 체류시간을 임의로 조절할 수 있는 회전수제어기능과 고점도의 용융플라스틱을 반송할 수 있는 능력을 가지고 있다. 1차반응기에 일부 용융된 혼합플라스틱은 연결관을 통하여 2차반응기에 이송된다. 1차 및 2차반응기에서는 2개의 스크류가 역방향으로 회전하면서 이송과 동시에 효과적인 교반을 하여 열분해온도보다 낮은 온도에서 이 탈되는 염소가스를 점도가 높은 용융플라스틱 혼합물 내부로부터 외부로 배출시키는 역할을 한다. 2차반응기에서는 1차반응기에서와 같이 교반 및 이송에 의하여 염소가스를 용융된 혼합플라스틱으로부터 빠져나올 수 있도록 하며 또한 가스를 외부로 배출하기 위하여 2개의 가스배출구를 설치하였다. 스크류반응기 출구측은 용융된 플라스틱을 반응기 끝부분에 위치하는 토출구로 밀어내기 위하여 상대적으로 높은 압력이 존재하며 스크류날개사이에 용융물이 채워져있는 상태이다. 가스배출구는 내부에서 발생한 가스가 배출되도록 반응기 상부에 배출구가 마련되어 있어 스크류반응기 내부압력으로 인하여 용융된 플라스틱이 밀고 올라와 가스배출구를 막을 수 있다. 이를 방지하기 위하여 가스배출구가 위치한 지역의 스크류 구조를 여타부분과 달리하여 가스배출구에서의 압력을 낮출 수 있도록 스크류날개를

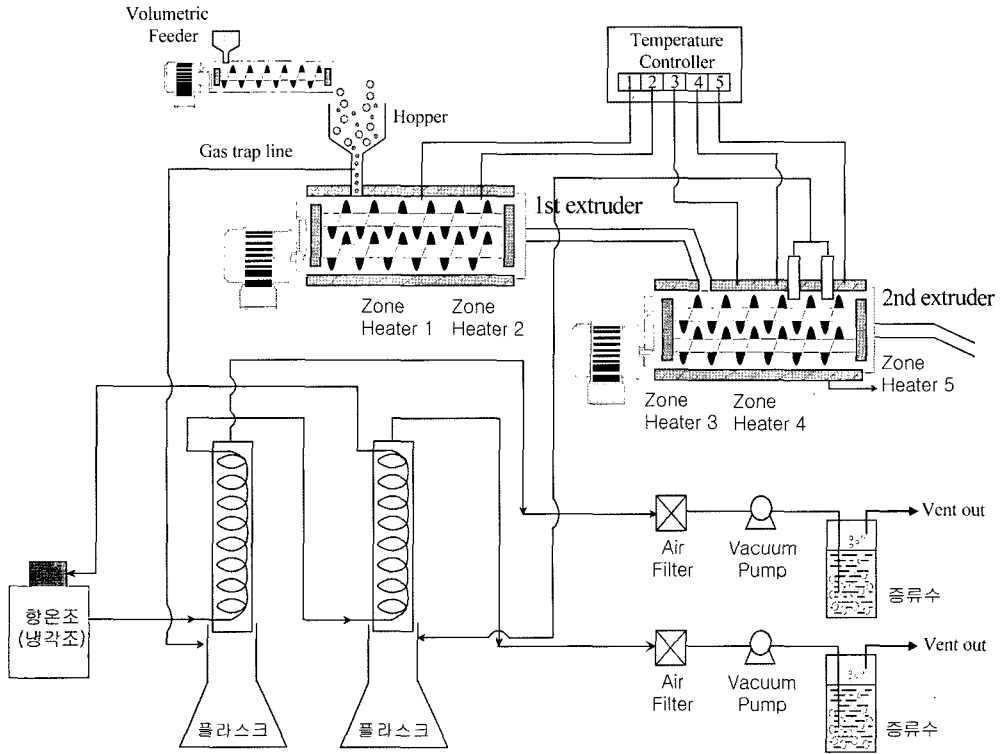


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

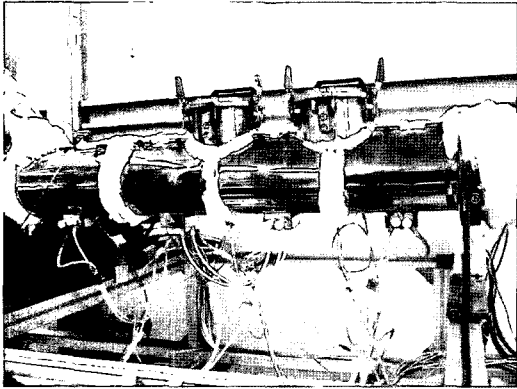


Fig. 2. Picture of the second screw reactor.

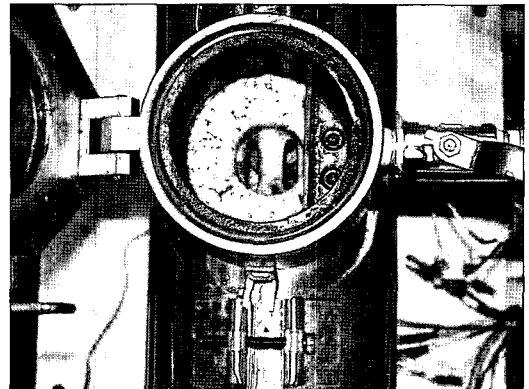


Fig. 3. Picture of the gas vent port.

설계하였다. 2차반응기는 독립적으로 제어되는 전기히터를 3개설치하여 온도를 조절하도록 하였다.

2차반응기 및 가스배출구 사진은 각각 Fig. 2, Fig. 3와 같다.

가스배출구의 특징은 그림에서 보는 바와 같이 가스배출구 방향으로 칸막이가 되어 있어 반응기에서 배출되는 가스가 응축시 반응기내부로 되돌아가도록 하였으

며 응축되지 않은 가스를 가스처리부로 배출되도록 하였다. 1차반응기에서 용융된 플라스틱은 연결관을 채우면서 2차반응기로 넘어가기 때문에 1차반응기에서 발생한 가스는 호파방향으로 역류한다. 호파와 1차반응기사이 연결관에 구멍을 뚫고 가스를 진공펌프를 이용하여 흡인하는 방법으로 1차반응기에 발생한 염소가스를 외부로 배출한다. 1차반응기와 2차반응기에서 각각 발생

한 가스는 낮은 온도(섭씨 2-3도)로 유지되는 응축기에서 응축가능한 성분이 응축되고 응축기를 통과한 가스는 공기필터, 진공펌프를 거쳐 impinger에서 염소가스가 증류수에 흡수된 후 외부로 배출된다. 호파를 통하여 탈염소장치에 공급되는 혼합플라스틱에는 연질 PVC가 포함되어 있다. 탈염소장치에 대한 염소의 물질수지를 취하면 장치에 들어오는 염소(in)는 호파를 통하여 들어오는 혼합플라스틱에 포함된 염소이고 나가는 염소(out)는 2차반응기에서 배출되는 용융된 플라스틱에 포함되어 있는 염소와 발생한 가스를 흡수한 impinger에 녹아있는 염소와 콘덴서 응축물에 녹아있는 염소이다. 기타는 2차반응기 출구에서 용융된 플라스틱이 빠져나가면서 가스가 발생하며 여기에 소량의 염소가 포함되어 있으나 배출량은 매우 적으며 탈염공정에서 발생한 염소가스가 물에 대한 용해도가 높기 때문에 impinger를 통과하여 외부로 배출되는 염소 또한 무시할 수 있을 정도로 적다.

2.2. 분석방법

2차반응기를 통하여 배출되는 고형물중 포함되어 있는 염소분의 측정방법은 다음과 같다. 2차 screw 반응기 출구에서 배출된 플라스틱 용융물의 Cl량은 Eschka method(ASTM Method D 2361-66)을 이용하여 측정하였다⁸⁾. Eschka method는 석탄내 Cl농도를 측정하는 방법으로 실험방법은 다음과 같다. 시료(플라스틱 용융물)는 곱게 갈아 No. 60 sieve로 쳐서 준비한다. 1g의 시료와 3g의 Eschka Mixture(MgO : Na₂CO₃ = 2 : 1)을 혼합하여 50ml의 도가니에 담고 2g의 Eschka Mixture (MgO : Na₂CO₃ = 2 : 1)로 덮는다. 시료를 담은 도가니는 furnace에 넣고 1시간 내에 675±25°C까지 승온시켜 675±25°C에서 2시간 30분정도 태운다. 이때 플라스틱 용융물이 타면서 발생되는 Cl 가스가 Eschka Mixture에 흡착되는 것이다. 흡착실험이 끝난 시료는 100 ml 비이커에 담고, 소량의 더운물(10 ml)와 40 ml의 HNO₃ (1+1)을 첨가하여 용해시킨다. 용해된 시료는 전위차적정기(Model 960 pH/lon Selective Electrode meter, Orion)을 이용하여 AgNO₃ 용액으로 적정 실험함으로써 시료의 Cl 농도를 측정하였다. 또한 Eschka method을 이용하여 열분해반응공정에 투입되는 원 시료 PVC의 Cl 농도도 측정하였다. Impinger에 포집된 Cl량은 전위차적정기를 이용하여 직접보정법으로 Cl 이온의 농도를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

혼합플라스틱으로부터의 탈염소실험 주요실험인자는 : 1차반응기온도, 2차반응기온도, 혼합플라스틱중 PVC농도, 혼합플라스틱점도, 시료공급량, 2차반응기 스크류회전수이다. 실험인자에 대한 탈염소율변화는 해당실험인자를 변화시키면서 나머지는 고정시켜 각 인자가 탈염소율이 미치는 영향을 조사하였다. PVC농도는 혼합플라스틱중 PVC중량비로 조절하였으며 점도는 혼합플라스틱중 LDPE 함유량으로 조절하였다. 용융된 플라스틱의 점도는 분자량에 비례한다고 알려져있으며 Rheometric Dynamic Spectrometer(Rheometrics, model : RDS II)를 사용하여 290°C, 반응기 회전속도에 해당하는 전단속도에서 측정된 LDPE의 점도는 PP에 비하여 8.98배 높았다. 구체적인 실험내용은 Table 1에 정리하였다. 본 실험에 사용한 PVC는 연질PVC이며 염소함량은 중량비로 36.33%이었다. 1차반응기 스크류회전수(RPM)는 6.67로 고정하여 운전하였다.

Fig. 4는 1차반응기의 온도 및 PVC함량에 따른 탈염소율변화를 나타낸다. Table 1의 No. 12-15에 해당하는 실험결과이다. 혼합플라스틱 투입량은 800[g/hr]이며 1차반응기 및 2차반응기 스크류회전수는 각각 6.67, 13.33이었다. 실험변수는 1차반응기온도와 혼합플라스틱중 PVC함량이다. 2차반응기온도를 섭씨 290도로 고정한 상태에서 1차반응기온도를 증가시키에 따라 탈염소율이 증가하였다. 온도가 증가하면 혼합플라스틱의 PVC로부터 염소전환율이 증가하기 때문에 염소가스량이 증가하고 또한 혼합플라스틱의 점도가 감소하여 용융된 혼합물로부터 염소가스가 빠져나오기가 더욱 용이하다.

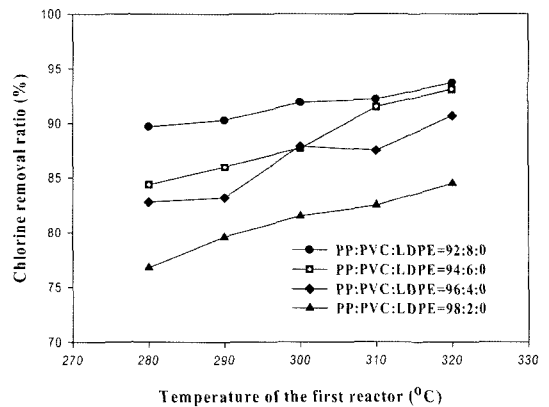


Fig. 4. Chlorine removal ratio with first reactor temperature and PVC content.

Table 1. Experimental condition for screw reactor

No.	Temperature(°C)		Composition(weight%)			Feed rate (g/hr)	2nd reactor (RPM)
	1st reactor	2nd reactor	PP	PVC	LDPE		
1	290	290-330	92	8	0	800	13.33
2	290	290-330	94	6	0	800	13.33
3	290	290-330	96	4	0	800	13.33
4	290	290-330	98	2	0	800	13.33
5	290	310	92	8	0	600-1200	13.33
6	300	300-330	86	4	10	800	13.33
7	300	300-330	76	4	20	800	13.33
8	300	300-330	66	4	30	800	13.33
9	290	310	96	4	0	600-1200	13.33
10	290	330	96	4	0	600-1200	13.33
11	290	290	96	4	0	600-1200	13.33
12	280-320	290	92	8	0	800	13.33
13	280-320	290	94	6	0	800	13.33
14	280-320	290	96	4	0	800	13.33
15	280-320	290	98	2	0	800	13.33
16	290	310	98	2	0	800	10-23.33
17	290	310	96	4	0	800	10-23.33
18	290	310	86	4	10	800	10-23.33
19	290	310	76	4	20	800	10-23.33
20	290	310	66	4	30	800	10-23.33

Fig. 4에서 %로 표기된 숫자는 각각의 혼합플라스틱 조성에서 승온하면서 실험한 평균탈염소율을 나타낸다. 혼합플라스틱에서 PVC함량이 증가함에 따라 탈염소율이 증가하였으며 이는 PVC함량에 따라 발생하는 염소가스가 비례적으로 증가하기 때문에 용융된 플라스틱 내부로부터 염소가스가 빠져나오기가 더욱 용이하기 때문이다.

Fig. 5은 2차반응기온도 및 용융플라스틱점도가 탈염소율에 미치는 영향을 나타낸다.

고정된 실험인자는 1차반응기 온도 300°C, 혼합플라스틱 투입량 800[g/hr], 1차반응기 및 2차반응기 스크류 회전수 각각 6.67, 13.33이다. 변동실험인자로 2차반응기온도를 300에서 330°C로 승온하면서 실험하였으며 아울러 LDPE함량을 10에서 30%로 증가하여 용융된 혼합플라스틱 점도를 증가시켰다. 2차반응기온도가 증가함에 따라 탈염소율이 증가하였으며 동일한 반응온도 조건에서 LDPE함량을 증가시켜 점도를 증가시키기에 따라 탈염소율이 감소함을 보였다. 점도가 증가하면 용융

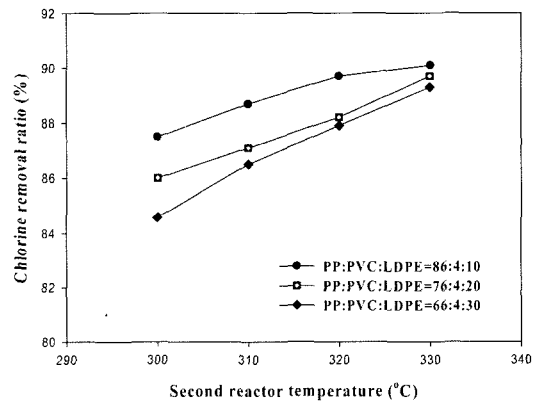


Fig. 5. Chlorine removal ratio with second reactor temperature and viscosity.

된 bulk 혼합플라스틱 내부에서 발생하는 가스를 외부로 배출하는데 저항이 증가하게 되며 이는 결과적으로 탈염소율의 감소로 나타난다. Fig. 6는 혼합플라스틱 공급량 증가와 2차반응기온도가 탈염소율에 미치는 영향

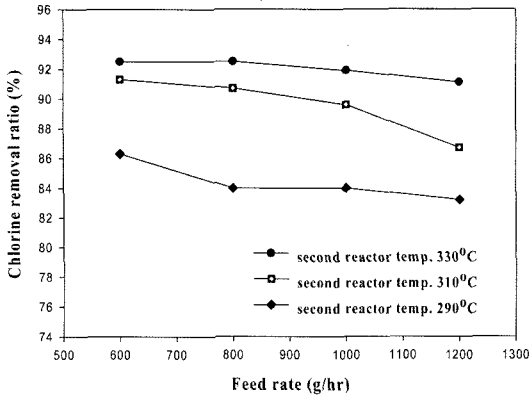


Fig. 6. Chlorine removal ratio with feed rate and second screw reactor temperature.

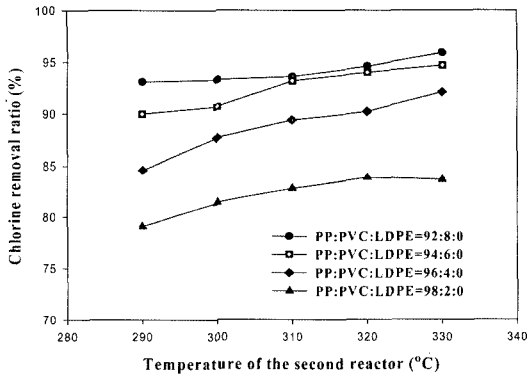


Fig. 7. Chlorine removal ratio with PVC content and second screw reactor temperature.

을 나타낸다.

고정된 실험인자는 1차반응기온도 290°C, 혼합플라스틱 조성(PP=96%, PVC=4%), 반응기 스크류회전수이며 변동실험인자는 혼합플라스틱 공급량 600-1200[g/hr], 2차반응기온도 290-330°C이다. 공급량이 증가함에 따라 탈염소율은 약간 감소하는 경향을 보였다. 이는 용융된 플라스틱 층이 두꺼워짐에 따라 가스배출시 저항이 증가하기 때문이다. 혼합플라스틱 공급량증가로 인한 가스배출 저항값은 점도증가로 인한 저항값에 비하여 비교적 작은 것을 알 수 있다. 2차반응기온도를 증가시킨 결과 탈염소율이 급격히 증가함을 나타내었다. Fig. 7은 공급된 혼합플라스틱의 PVC함량과 2차반응기온도가 탈염소율에 미치는 영향을 나타낸다. 고정된 실험인자는 1차반응기온도 290°C, 혼합플라스틱 공급량 800[g/hr], 반응기 스크류회전수이며 변동실험인자는 2차반응기온도 290-330°C, PVC함량 2-8%이다. 2차반응기온도가

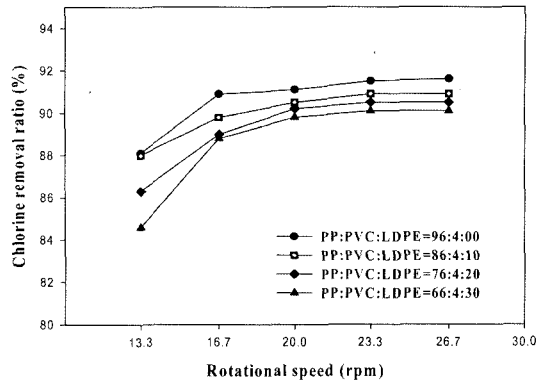


Fig. 8. Chlorine removal ratio with rotational speed of the second screw reactor.

증가함에 따라 탈염소율이 증가하였으며 특히 PVC함량이 증가함에 따라 탈염소율이 증가하였다. 2차반응기 온도구간 290-330°C에서 PVC함량이 8%일 때 평균탈염소율은 94.1%인 반면 PVC함량이 6%일 때 평균탈염소율은 92.5%, PVC함량이 4%일 때 평균탈염소율은 88.8%, PVC함량이 2%일 때 평균탈염소율이 82.1%로 낮아짐을 볼 수 있다. PVC함량이 증가하면 발생하는 염소가스가 비례적으로 증가하기 때문에 동일한 조건에서 가스량의 증가는 용융된 플라스틱층을 통과하기가 더욱 쉬워진다. 2축 스크류반응기를 탈염소반응기로 사용한 목적은 용융된 혼합플라스틱을 매우 효율적으로 교반하여 혼합플라스틱 내부에서 발생하는 염소가스를 표면으로 쉽게 배출시키는데 있다. 이를 확인하기 위하여 탈염소반응이 본격적으로 이루어지는 2차반응기 스크류회전수를 임의로 변화시켜 탈염소율에 미치는 영향을 조사하여 보았다. Fig. 8은 2차반응기 스크류회전수 변화와 점도증가가 탈염소율에 미치는 영향을 나타낸다.

고정된 실험인자는 1차반응기온도 290°C, 2차반응기온도 310°C, 혼합플라스틱 공급량 800[g/hr]이며 변동실험인자는 혼합플라스틱의 조성(LDPE: 0-30%)과 2차반응기회전수 10-23.3 RPM이다. 스크류회전수가 증가하면서 탈염소율이 증가하지만 2차반응기 스크류회전수가 16.6이상인 영역에서는 스크류 회전수 증가에의한 탈염소율증가가 매우 작은 것을 알 수 있다. 적정 스크류회전수는 분당 17로 사료되며 이 이상에서는 용융된 플라스틱의 교반이 충분하게 이루어져 가스배출이 원활하게 이루어짐을 알 수 있다. LDPE함량이 증가함에 따라 용융플라스틱의 점도가 증가하였으며 이에 따라 탈염소율이 감소하였다.

탈염소공정에서 발생하는 가스는 응축기에서 응축가능한 가스가 응축되고 필터와 흡입펌프를 거친 다음 impinger내 증류수에 미세한 기포로 액중으로 분사된다. Impinger는 2개를 직렬로 연결하였으며 통과한 가스는 외부로 배출된다. 혼합플라스틱 탈염소공정에서 배출되는 소량의 열분해가스는 일부 염소가스와 혼합되어 응축기에서 응축되어 제거된다. Impinger내 증류수는 시간이 경과함에 따라 염소가스를 흡수하여 점차 산성화한다. Table 2는 실험이 종료된 후 impinger내 증류수

Table 2. Chlorine concentration and pH of distilled water in impinger.

No.	pH		Cl conc.(ppm)	
	1st impinger	2nd impinger	1st impinger	2nd impinger
1	0.02	0.77	56000	8800
2	0.13	0.71	48150	10450
3	0.21	0.97	47200	5050
4	0.65	1.09	12450	3930
5	-0.09	0.57	77500	15000
6	0.32	1.27	28800	2785
7	0.21	1.40	37850	1855
8	0.22	1.47	39650	1720
9	0.36	0.92	25000	6050
10	0.28	0.95	33300	6300
11	0.35	0.91	28800	8650
12	-0.07	0.95	71500	5850
13	0.06	0.70	55000	11050
14	0.22	1.15	35750	3530
15	0.51	1.29	18700	2210
16	0.31	0.82	26500	7650
17	0.18	1.02	34850	4465
18	0.27	1.06	29050	6250
19	0.1	0.92	41300	4300
20	0.43	1.23	19800	2840

의 pH 및 chlorine농도를 나타내었다

증류수량은 실험때마다 다소의 차이는 있지만 약 1[liter]정도이다. Table 2에서 보는 바와 같이 탈염소공정에서 발생하는 염소가스로 인하여 impinger내 증류수가 매우 강산으로 변화하였음을 알 수 있다. 특히 투입한 혼합플라스틱중 PVC함량이 높은 No. 1,5,12시료의 염소농도가 상대적으로 높았다.

전술한 바와 같이 탈염소실험에서 염소의 물질수지(mass balance)를 계산하는 것은 전체적인 염소의 흐름을 파악할 수 있고 더욱 효과적인 탈염소공정을 구성하기 위하여 중요한 요소이다. 대표시료로 시료 12,14,15번을 취하여 물질수지를 구하여 보았으며 계산결과는 Table 3과 같다. 염소원으로 사용한 PVC는 연결 PVC이며 Eschka 분석방법에 의하여 분석한 PVC내 염소성분함량은 중량비로 36.33%이었다.

15번 시료의 경우 투입한 혼합플라스틱량은 3880g이었으며 여기에 포함된 염소는 28.2g이었다. 2차반응기 출구에서 채취한 시료의 평균 탈염소율은 81%이므로 2차반응기를 나온 혼합플라스틱에 잔류한 염소량은 5.36g이다. 탈염소실험중 발생한 염소가스는 일부가 응축기에서 응축되고 나머지는 impinger내 증류수에 흡수된다. 증류수량에 염소농도를 곱하여 구한 1차 및 2차 impinger에서 흡수된 염소량은 각각 18.36g과 2.66g이었다. 2차반응기출구를 나온 처리한 시료에 잔류한 염소와 impinger에서 흡수된 염소량의 합은 26.38g이므로 공급된 염소량과의 차이는 1.82g이다. 투입한 염소와 배출된 염소와의 차이는 응축액에 포함된 염소분과 2차반응기 출구에서 가스상태로 배출된 염소의 합이다. 염소 물질수지를 구한 결과 대부분의 염소는 impinger에서 물에 흡수되는 것으로 나타났다. 물질수지 데이터로부터 계산한 결과 반응기에 공급된 염소 100에 대하여 스크류반응기를 통과한 용융플라스틱내 잔존하는 염소는 11.6, 1차 impinger에 흡수된 염소가 72.4, 2차 impinger에 흡수된 염소는 8.9, 기타가 7.1이었다. 실제 공정을 구성시에는 1차 scrubber에서 물에 염소가스를

Table 3. Chlorine material balance calculated from dechlorination experimental results.

No.	Amount of mixed plastics (g)	Chlorine in mixed plastics (g)	Average chlorine removal ratio (%)	(1) Chlorine remained in product (g)	(2) Impinger		Cl(g) (1)+(2)	the others Cl(g)
					1st Cl(g)	2nd Cl(g)		
12	3293	95.7	91.6	8.04	74.05	6.85	88.94	6.76
14	3707	53.9	86.7	7.16	36.38	6.25	49.79	4.11
15	3880	28.2	81.0	5.36	18.36	2.66	26.38	1.82

흡수시키고 2차 scrubber에는 가성소다 용액을 통과시켜 염소분을 완전히 제거하여 외부로 배출시키고 1차 scrubber에 흡수된 염산은 농축시켜 염산으로 회수할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

교반특성이 우수한 2축 스크류반응기를 이용하여 PVC가 포함된 혼합플라스틱으로부터 탈염소공정을 연구하였다. PVC의 열분해반응은 2단계로 일어나기 때문에 온도설정을 염소분해반응이 주로 일어나는 330°C이하로 하였다. 공정변수는 1,2차 반응기온도, PVC함량, 혼합플라스틱점도, 혼합플라스틱 공급량, 2차반응기 스크류회전수이다. 염소분석은 Eschka method를 적용하였다. 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 스크류반응기 온도를 증가함에 따라 탈염소율이 증가하였으며 이는 혼합플라스틱의 점도가 감소하여 염소가스가 혼합플라스틱 용융물 내부로부터 빠져 나오기가 용이하며 또한 혼합플라스틱내 PVC로부터의 염소전환율이 증가하기 때문이다.

2. 혼합플라스틱의 PVC함량이 증가함에 따라 탈염소율은 증가하는 경향을 나타내었다. PVC함량에 따라 발생하는 염소가스가 비례적으로 증가하기 때문에 용융된 플라스틱 내부로부터 빠져나오기가 더욱 용이하다.

3. 혼합플라스틱 점도가 증가하면 염소가스가 빠져나오는데 저항이 증가하여 탈염소율이 감소하였다.

4. 혼합플라스틱 공급량이 증가함에 따라 탈염소율은 약간 감소하는 경향을 보였으며 이는 플라스틱 층이 두꺼워짐에 따라 가스가 빠져나오는데 저항값이 증가하기 때문이다.

5. 2차 반응기의 스크류회전수가 증가함에 따라 탈염소율은 증가하는 경향을 보였지만 회전수가 17RPM 이상에서의 증가율은 매우 낮았다.

6. 반응기 전후에서의 염소물질수지를 취하여 본 결과

반응기에 공급된 염소 100에 대하여 스크류반응기를 통과한 용융플라스틱내 잔존하는 염소 11.6, 1차 impinger에 흡수된 염소 72.4, 2차 impinger에 흡수된 염소 8.9, 기타 7.1이었다. 기타는 주로 impinger 전단에 설치된 응축기에서의 응축물에 포함된 염소로 판단된다.

참고문헌

1. Menges, G., 1996: PVC recycling management, Pure & Appl. Chem., **68**(9), pp.1809-1822.
2. Murty, M. V. S., Rangarajan, P., Grulke, E. A. and Bhat-tacharyya D., 1996: Thermal degradation/hydrogenation of commodity plastics and characterization of their liquefaction products, **49**, pp.75-90.
3. 해외환경기술 1998: 염화비닐 혼합 폐플라스틱 처리장치, 첨단환경기술 pp. 75-80.
4. Kaminsky, W., Schlesselmann, B. and Simon, C. M. 1996: Thermal degradation of mixed plastic waste to aromatics and gas, Polymer Degradation and Stability, **53**, pp.189-197.
5. Hirata Toshio 1997: Current technology & practice of energy recovery from waste plastics, The proceedings of '97 International Symposium on System and Technology for the Recycling of Wastes, Seoul, Korea pp.63-76.
6. Kim, S. 2001 : Pyrolysis kinetics of waste PVC pipe, Waste management, **21**, pp.609-616.
7. Marcilla, A. and Beltran M. 1995: Thermogravimetric kinetic study of poly(vinyl chloride) pyrolysis, Polymer Degradation and Stability, **48**, pp.219-229.
8. Standard test method for chlorine in coal. ASTM D2361-66(Reapproved 1978).



金 相 國

- 1998년 North Carolina State University 화학공학과 박사
- 현재 한국에너지기술연구원 책임연구원



嚴 有 珍

- 2004년 한림대학교 환경학과 석사
- 현재 연세대학교 화학공학과 박사과정



丁 守 鉉

- 1990년 전남대학교 화학공학과 박사
- 현재 한국에너지기술연구원 책임연구원