

DOP가스의 액적형성에 미치는 온도경사 및 체류시간의 영향

이 명 화^{1)*} · 박 병 현^{1,2)}

¹⁾한국생산기술연구원 청정생산시스템연구본부 그린공정연구부, ²⁾경희대학교 환경응용과학과
(2009년 12월 8일 투고; 2010년 2월 1일 수정; 2010년 2월 7일 게재확정)

Effect of temperature gradient and residence time on droplet formation of gaseous Di-Octyl Phthalate

Myong-Hwa Lee^{1)*}, Byung Hyun Park^{1,2)}

¹⁾Green Chemistry & Manufacturing System Division, Korea Institute of Industrial Technology

²⁾Department of Environmental Science and Engineering, Kyunghee University

(Received 8 December 2009; received in revised form 1 February 2010; accepted 7 February 2010)

Abstract

Generally, large amounts of DOP(Di-Octyl Phthalate) chemicals are used as plasticizers in PVC compound manufacturing processes. However, it is very important to collect DOP species immediately from a workplace in order to protect worker's health and recover them. To accomplish these objectives, we need to understand the droplet formation and growth mechanisms of DOP species. In this study, two important parameters such as temperature gradient and residence time were considered to clarify these mechanisms. We found that residence time is very critical to determine the droplet size distribution of DOP, whereas temperature gradient in general operating conditions(less than -6.8 °C/cm) is negligible.

Keywords : Di-Octyl Phthalate, Plasticizer, Temperature gradient, Residence time

1. 서 론

현대인들의 생활에서 플라스틱 제품이 없다면 상당한 불편함을 초래할 것이다. 우리 주위에 널려있는 제품들의 재질을 살펴보면 플라스틱이 많은 부분을 차지하고 있다. 그러나 플라스틱 제조과정 중

불가피하게 가소제를 사용하고 있다. 주로 PVC에 이용되는 가소제는 폴리머의 유연성, 가공의 용이성 또는 팽창성을 증가시키는 물질로 대부분은 무수프탈산, 아디픽산 등의 산과 옥탄올, 노나놀 등 알코올과의 에스테르화법에 의해 제조된다(Won and Kim, 1999). 이들 가소제는 폴리머의 2차 분자간력을 완화시켜 고분자의 운동성을 증가시키므로 플라스틱의 유동성을 증가시키게 된다. 가소제는 성질상 보

* Corresponding author.

Tel : +82-41-589-8268, E-mail : myonghwa@kitech.re.kr

통의 방법으로 수지와 혼합하여 가소화시키는 외부 가소화와 비닐아세테이트나 아크릴산에틸 등과 공중합시키는 내부가소화의 두 가지로 나눌 수 있다. 외부가소제는 일반적으로 1차 가소제와 2차 가소제로 나뉘는데, 우수한 상용성을 가지는 1차 가소제로는 DOP(Di-Octyl Phthalate, $C_{24}H_{38}O_4$), DINP(Di-Iso-Nonyl Phthalate) 등이 이용되고 있으며, 제한된 상용성을 가지고 낮은 농도에서 사용되는 2차 가소제는 DIDP(Di-Iso Decyl Phthalate), DBP(Di-Butyl Phthalate), DOA(Di-2-Ethylhexyl Adipate), TOTM(Tri-Octyl Trimellitate)이 있다. 이들 가소제 중 PVC 컴파운드 제조공정에서 가장 널리 사용되는 것이 DOP이다. DOP는 에스터기와 벤젠기를 가지고 있으며, 현재 환경호르몬으로 취급되고 있다. 그럼에도 불구하고, 플라스틱 제조업체에서는 가격적인 측면을 고려할 때 현재까지 DOP를 대체할만한 물질이 없어 지속적으로 사용하고 있으므로, 사용한 DOP를 효과적으로 회수하는 것이 작업자의 건강보호뿐만 아니라 원가절감 차원에서 가장 선행되어야 할 것이다. DOP를 효과적으로 회수하기 위해서는, 발생된 가스상의 DOP를 어떻게 입자상으로 전환시키느냐 하는 것일 것이다.

DOP 가스의 입자화에 관한 연구는 주로 thermal diffusion cloud chamber에서 진행되었다(Okuyama et al. (1988); Smolik and Vitovec (1989); Utheza and Garnier (2003)). 한쪽 면이 가열면, 반대쪽이 냉각면으로 이루어진 챔버에서 DOP의 핵생성 실험이 진행되었으며, 가열면에서 발생된 DOP 가스가 이동하면서 과포화되어 핵생성(nucleation)이 일어나고, 응축(condensation)에 의해 입자가 성장하는 현상을 상기 연구자들은 실험 및 이론적인 측면에서 고찰하였다.

산업시설에서 가스상 물질을 응축하여 제거하고자 하는 경우 응축기를 일반적으로 사용하고 있으나, 온도경사가 입경분포의 변화에 얼마나 영향을 미치고 있는지는 파악하지 못하고 있는 실정이다. 이에 따라 본 연구에서는 DOP 가스의 입자로의 전환 메커니즘을 명확하게 이해하고, DOP 가스를 효과적으로 제어하기 위하여 DOP 가스의 발생량, 공정에서의 체류시간 및 온도경사가 입경분포에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험장치 및 실험방법

DOP가스의 입자로의 생성 및 성장 메커니즘을 규명하기 위하여 본 연구에 사용한 실험장치를 그림 1에 나타내었다. 먼저, DOP를 발생시키기 위하여 Filter Disc가 부착된 임핀저(LG-3024, 초자랩)를 이용하였으며, 임핀저에 20ml의 액상 DOP를 주입한 후 캐리어 가스로 1 lpm의 공기를 공급하였다. 또한 DOP의 발생량을 조절하기 위하여 임핀저의 표면온도를 90~150°C까지 변화시켰다. 발생된 가스상 및 액적상태의 DOP는 200°C(PVC 컴파운드 제조공정에서 사용하는 일반적인 작업온도)의 Furnace를 거쳐서 가스상의 DOP로 전환된다. 플라스틱 제조공정에서 DOP를 포집 및 회수하기 위해서 가장 손쉽게 컨트롤 할 수 있는 파라메타가 온도경사와 체류시간이기 때문에 이들의 영향에 대하여 검토를 하였다. 온도경사의 영향을 파악하기 위하여 Furnace 후단에 냉각기를 설치하여 10~50°C($dT/dx = -6.8 \sim -5.4^\circ\text{C}/\text{cm}$)까지 냉각시킬 수 있도록 하였으며, 체류시간의 영향을 파악하기 위하여 과잉공기 공급 및 출구덕트(원통관)의 길이조절을 할 수 있도록 하였다. DOP 액적의 입경분포는 SMPS(Scanning Mobility Particle Sizer, TSI Inc., Model : 3936L-75N)를 이용하여 측정하였다. 측정의 재현성을 확보하기 위하여 모든 측정은 3회 이상 이루어졌으며, 시간에 따른 입경분포의 변화도 측정시 고려하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 DOP의 발생량 및 DOP 액적의 입경분포

DOP를 발생시키기 위하여 캐리어 가스의 유량은 일정하게 하고, 임핀저의 가열온도를 변화시켰다. DOP 발생량은 임핀저에 주입한 DOP의 초기 체적과 일정시간 후에 남은 DOP 체적의 차로써 측정하였으며, 가열온도에 따른 DOP의 발생량 측정결과를 그림 2에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 90~150°C의 범위 내에서는 가열온도가 높아짐에 따라 DOP의 발생량이 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 이는 온도가 높아짐에 따라 휘발되는 DOP 분자의 수가 많아져 이것이 질량농도로 반영되었기 때문이다.

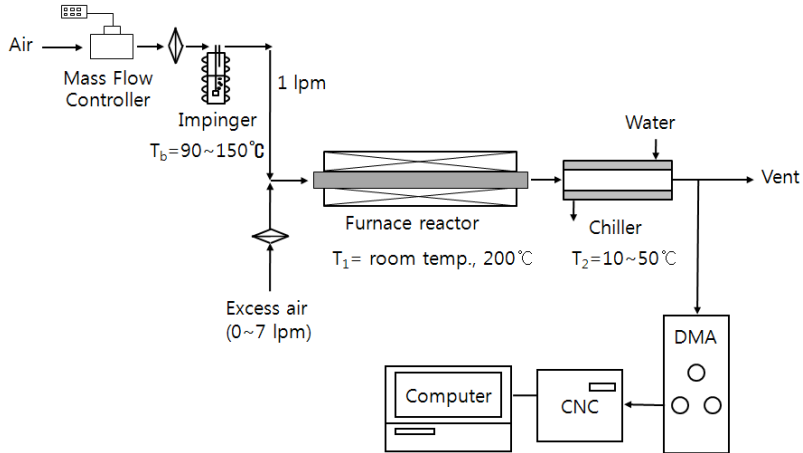


Figure 1. Experimental setup to clarify the formation and growth mechanisms of DOP droplet.

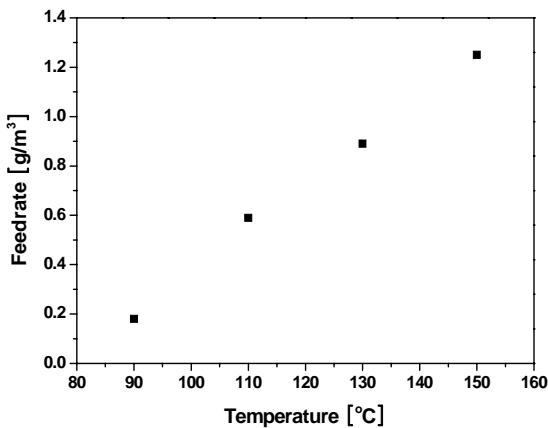


Figure 2. Effect of impinger heating temperature on DOP feedrate.

각각의 DOP 발생량에 대하여 Furnace 및 냉각기의 온도를 실온(20°C)으로 유지시킨 후, 출구덕트에서 입경분포를 측정하는 것이 그림 3이다. 이 때, DOP가 임핀저에서 발생된 직후부터 입경분포 측정부까지의 체류시간은 11.3초이다(과잉공기 = 0 lpm).

DOP의 가열온도가 90, 110°C의 경우에는 입경분포가 거의 일정하고 상당히 적은 양의 DOP가 발생됨을 알 수 있는 반면, 130, 150°C에서는 DOP가 액적으로 생성되어 성장할 만큼 충분한 양의 DOP가 발생됨을 알 수 있다. 즉, DOP 액적의 기하평균입경, d_{pg} 가 130°C에서 151 nm, 150°C에서 180nm이기 때문에, 단순히 발생량 자체의 증가가 아니라 입자

의 성장 메커니즘에 의한 것을 알 수 있다.

또한 임핀저에서 발생된 DOP를 충분히 가스화시키기 위하여 Furnace의 온도를 200°C로 유지시키고, 냉각기의 온도를 10°C로 떨어뜨려 냉각기 후단에서 측정된 DOP 액적의 입경분포를 나타낸 것이 그림 4이다. 여기에서도 과잉공기를 공급하지 않고, 체류시간을 11.3 s로 유지시켜 가열온도만의 영향을 살펴해보았다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 가열온도가 90 °C에서는 액적의 d_{pg} 가 74 nm 였으나, 110, 130, 150°C로 높아짐에 따라 d_{pg} 가 89, 252, 250 nm로 증가함을 알 수 있다. 이는 공급된 DOP의 분자수가 증가함에 따라 핵생성(nucleation), 응축(conden-

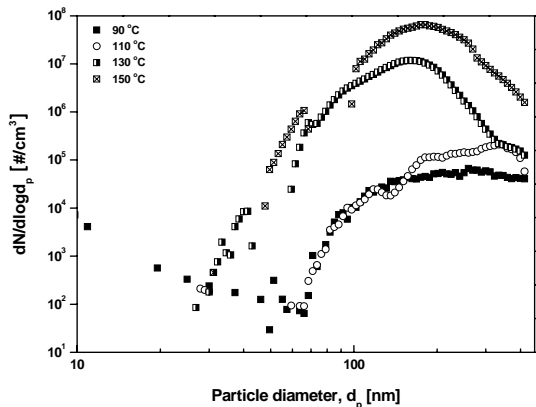


Figure 3. Effect of heating temperature on the size distribution of DOP droplet (Residence time : 11.3 s, T_1, T_2 = room temperature).

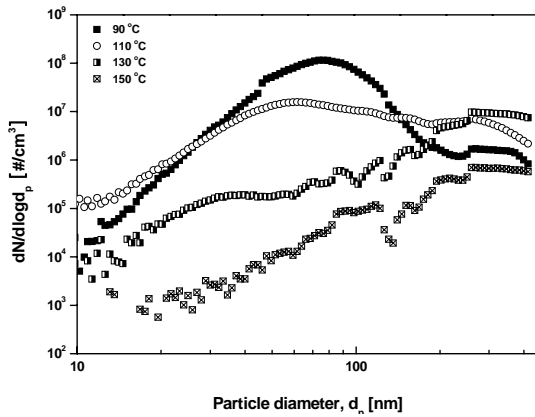


Figure 4. Effect of heating temperature on the size distribution of DOP droplet (Residence time : 11.3 s, T₁=200°C, T₂= 10°C).

sation), 응집(coagulation)의 메카니즘이 작용하여 증가하였을 것으로 판단된다. 이에 대한 이론적인 고찰은 다음 절에서 수행하였다. 또한 90, 110°C에서의 개수농도가 그림 2에 비해 상당히 높아졌는데, 이는 입편저에서 발생될 당시 액적형태로 발생된 DOP가 있었을 것으로 예상되어진다.

DOP 발생량이 입경분포에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 단일성분의 핵생성 모델을 이용하여 분석을 하였다(Lee et al. (2005)). DOP 가스가 액적으로 변화되는 시점을 파악하기 위해서는 각 환경조건에서 임계농도를 알 필요가 있다. 임계농도, C*은 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.

$$C^* = p^* / RT = S^* p_s / RT \quad (1)$$

여기에서 S*는 임계포화도를 나타내며, p_s는 포화증기압, R은 이상기체상수[=8.314 J/mol·K], T는 온도 [K]를 나타낸다.

$$I = \left[2 \frac{CN_{av} k_B T}{\sqrt{2\pi m_i k_B T}} \right] \left[CN_{av} v_m^{2/3} \right] \left[\sqrt{\frac{\sigma v_m^{2/3}}{k_B T}} \right] \exp \left[-\frac{16\pi\sigma^3 v_m^2}{3(k_B T)^3 (\ln S)^2} \right] \quad (2)$$

그리고 식 (2)의 핵생성속도, I를 1 #/cm³·s로 놓고, DOP의 물리적인 특성(표면장력, σ=32.2-0.0737 (T-25) [dyne/cm]; 증기압, p=exp(29.31-13408/T) [torr]; 단위분자당 부피, v_m=6.62×10⁻²²cm³; 단위분자당 질량, m_i=6.48×10⁻²² g; 아보가드로수, N_{av}=6×10²³ #/mol; 볼츠만 상수, k_B=1.38×10⁻¹⁶ g·cm²/s²·K)을 이용하여 계산하면 S*을 얻을 수 있다(Okuyama et al.(1988)). 얻어

진 S*을 식 (1)에 대입하면 C*을 얻을 수 있다. 각 환경조건에 대하여 이렇게 얻은 C*을 온도의 함수로 나타내면 그림 5와 같다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 150°C에서 발생된 DOP(발생량=1.25 g/m³)는 약 70°C부근에서 핵생성이 일어나고, 90°C에서 발생된 DOP(발생량=0.18 g/m³)는 약 40°C부근에서 핵생성이 일어난다는 것을 알 수 있다. 그러므로 그림 4에서 DOP를 발생시키는 입편저의 온도가 높아짐에 따라 입자의 크기가 커지는 것은 보다 높은 온도에서 액적이 생성되기 때문에 생성된 액적이 성장할 수 있는 시간이 길어지기 때문이다.

3.2 온도경사의 영향

PVC 컴파운드 제조업체에서 PVC와 DOP의 혼합 및 용해공정에 사용되는 일반적인 온도인 200°C를 기준으로 하류에서의 온도를 10~50°C(-6.8~-5.4°C/cm)로 냉각시켰을 때, 이것이 입경분포에 얼마나 큰 영향을 미치는지를 살펴보았다. 여기에서 입편저의 가열온도는 150°C로 하여 DOP를 발생시켰으며, 그 실험결과를 그림 6에 나타내었다. 냉각온도를 10~50°C로 변화시키더라도 이 온도범위에서는 입경분포의 변화가 크지 않다는 것을 알 수 있다. 또한 60nm 이하의 입경범위에서 30°C에서의 개수농도가 약간 높다는 것을 제외하고는 전체적으로 비슷한 입경분포를 보이며, 200~400nm 영역에서 냉각온도가 낮아짐에 따라 개수농도가 증가함을 알 수 있다. 이는 냉각온도가 낮아질수록 DOP 가스의 과포화도가 증

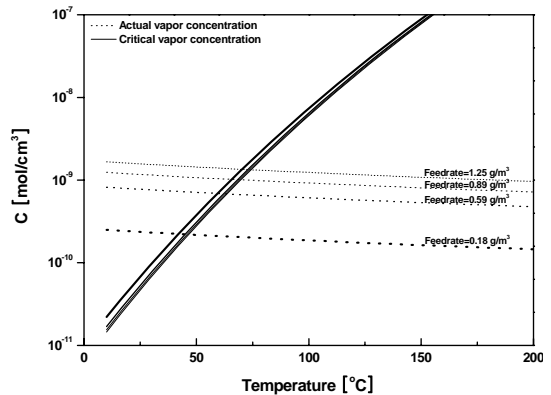


Figure 5. DOP vapor concentration as a function of temperature and comparison with the critical vapor concentration.

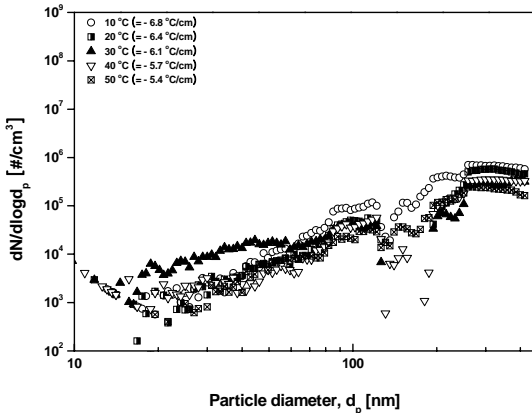


Figure 6. Effect of temperature gradient on the size distribution of DOP droplet
(Residence time : 11.3 s, $T_b=150^\circ\text{C}$, $T_1=200^\circ\text{C}$).

가하기 때문인 것으로 예상된다.

3.3 체류시간의 영향

DOP 가스를 입자화시키기 위해서 온도경사를 조절하는 것은 쉽지 않다는 것을 앞에서 보였다. 또 다른 한 가지 방안이 체류시간을 조절하는 것이다. 즉, 유량을 조절하거나, 덕트의 길이를 얼마나 길게 하느냐 하는 것이다. 이에 따라 그림 1의 실험장치에서 과잉공기(0~7 lpm)를 조절하여 체류시간을 조절하였다. 그 실험결과를 그림 7에 나타내었다. 과잉공기를 공급하지 않았을 때의 체류시간은 11.3초

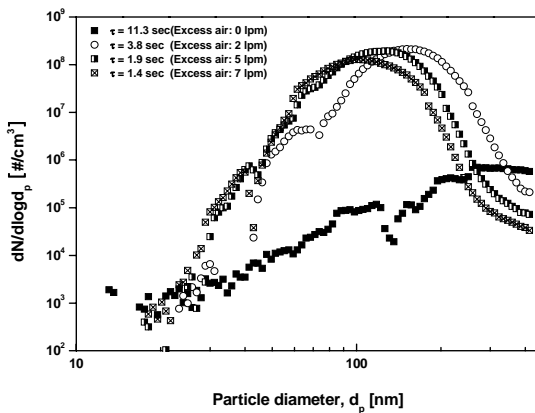


Figure 7. Effect of residence time on the size distribution of DOP droplet
($T_b=150^\circ\text{C}$, $T_1=200^\circ\text{C}$, $T_2=10^\circ\text{C}$).

였으며, 이 때의 d_{pg} 가 250nm 이었다. 그러나 과잉공기의 공급량을 늘림에 따라 체류시간이 짧아지고, d_{pg} 가 점점 작아짐을 알 수 있다. 이는 체류시간이 짧아지면 핵생성이 일어나는데 필요한 nucleation characteristic time이 길어져서 d_{pg} 가 작아졌을 뿐만 아니라, 체류시간 1.4, 1.9, 3.8초의 경우 총 개수농도가 비슷하게 나타나는 것으로 보아 응집에 의한 입자성장이라기 보다는 입자와 분자의 충돌회수 변화에 따른 응축의 효과라는 것을 알 수 있다.

그러나 DOP 사용공정 내의 유량을 조절하는 것은 쉽지 않다. 그러므로 DOP 사용공정내의 유량은 일정하게 하고, 후단의 체류시간을 조절하는 것이 중요하다. 따라서 Furnace를 통과하는 유량을 1 lpm으로 고정하고, 냉각기를 설치하지 않은 상태에서 vent의 길이를 길게 하여 4개의 지점(Furnace 바로 후단, Furnace로부터 1m, 2m, 3m 떨어진 지점)으로 나누어 입경분포를 측정하였다. 그 실험결과를 그림 8에 나타내었다. 입경분포에서 커다란 차이를 나타내고 있지는 않지만, 하류부로 갈수록(체류시간이 증가할수록) 액적이 커진다는 것을 알 수 있다($t=0s$ 에서 $d_{pg}=179nm$, $t=2.3s$ 에서 $d_{pg}=193nm$, $t=4.6s$ 에서 $d_{pg}=196nm$, $t=7.0s$ 에서 $d_{pg}=201nm$).

그러나 이러한 입경분포의 변화를 보다 명확히 하기 위해서는 관내부에서의 입자 침착을 고려할 필요가 있다. 원통관 내부에서의 입자 침착량은 (3), (4)의 Gormley and Kennedy (1949) 식을 이용하여 계

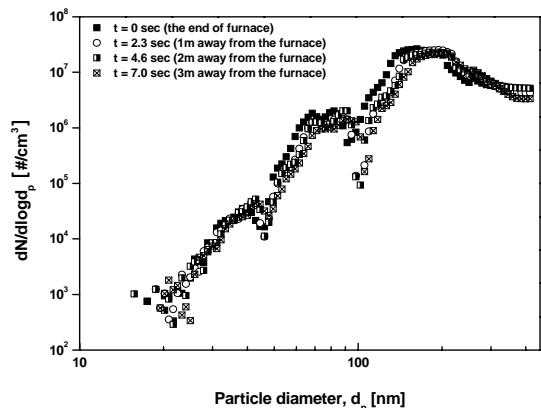


Figure 8. Effect of residence time on the size distribution of DOP droplet
($T_b=150^\circ\text{C}$, $T_1=200^\circ\text{C}$, no excess air and without chiller, PSD measurement by distance).

산하였다. 대상이 되는 입자의 크기가 서브마이크론 입자들이기 때문에 확산에 의한 입자침착모델을 이용하였다.

$$P = 1 - 5.5 \mu^{23} + 3.77 \mu \quad (\mu < 0.007) \quad (3)$$

$$P = 0.819 \exp(-11.5 \mu) + 0.0975 \exp(-70.1 \mu) + 0.0325 \exp(-179 \mu) \quad (\mu > 0.007) \quad (4)$$

여기에서, 무차원 시간인 μ 는 DL/Q 로 표현되며, P 는 통과율, D 는 확산계수, L 은 관의 길이, Q 는 유량(=1 lpm)을 나타낸다. 10, 30, 50, 100, 300 nm 크기의 액적에 대한 침착율을 계산한 결과를 표 1에 나타내었다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 10 nm 액적의 경우에는 7초의 체류시간동안 21%가 침착하지만, 전체적으로 볼 때 확산에 의한 DOP액적의 침착은 미미하다는 것을 알 수 있다. Furnace 바로 후단의 입경분포를 기준으로 하여 각 지점별로 입자의 침착율을 이용하여 입경분포를 재계산하면 그림 9와 같다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 관내에서 입자의 침착은 거의 없다는 것을 알 수 있다. 이로부터 체류시간이 길어짐에 따라 입자가 응축, 응집 메카니즘에 의해 성장함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 PVC 컴파운드 제조업체에서 널리 사용되는 환경유해물질인 DOP를 효과적으로 포집 및 회수하기 위해서, DOP 가스의 입자화 메카니즘을 명확히 하고자 하였다. 특히 DOP 사용공정 후단에서 DOP의 효과적인 포집을 위해서 고려할 수 있는 온도경사의 영향(응축에 의한 집진)과 체류시간의 영향(덕트의 길이 설정)을 DOP 액적의 입경분포를 측정함으로써 명확히 하였다. 본 연구를 통하여

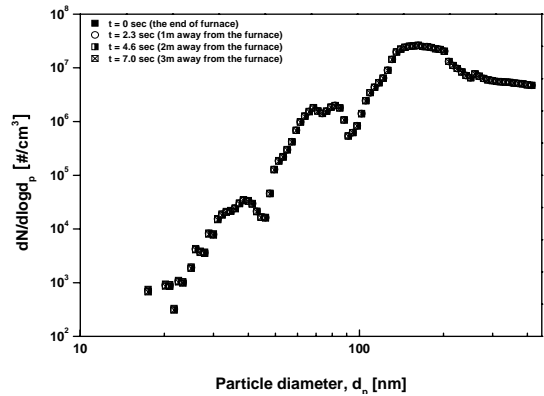


Figure 9. Particle size distribution considering particle deposition on the tube wall.

얻은 결론은 다음과 같다.

- (1) DOP 사용공정에서의 운전온도에 따라 DOP의 발생량이 달라지며, 이 발생량은 DOP 액적의 입경분포에 크게 영향을 미친다.
- (2) DOP 사용공정 후단에서 냉각에 의하여 DOP를 응축, 제거하고자 하는 경우에 dT/dx 의 값이 상당히 커야 한다.
- (3) DOP가 발생된 후 체류시간에 따라서 액적의 입경분포가 변화하므로, DOP 액적의 크기를 제어하여 효과적으로 포집하기 위해서는 체류시간을 조절하는 것이 보다 효과적이라는 것을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 생산환경혁신기술개발사업 및 지식경제부에서 지원하는 부품소재전문기술지원사업(과제번호 : 2009-0112)의 재정적인 지원을 받아 수행되었습니다.

Table 1. Deposition ratio of DOP droplets on the cylindrical tube for each residence time.

Droplet size	t=0 sec	t=2.3 sec	t=4.6 sec	t=7.0 sec
10nm	0 %	10.68 %	16.46 %	21.00 %
30nm	0 %	2.71 %	4.24 %	5.50 %
50nm	0 %	1.44 %	2.27 %	2.95 %
100nm	0 %	0.64 %	1.00 %	1.31 %
300nm	0 %	0.21 %	0.33 %	0.43 %

참 고 문 헌

- H. Won, I. Kim, "Synthetic Process and Application of Plasticizers," *Polymer Science and Technology*, Vol.6, No.2, pp.101-107 (1999).
- K. Okuyama, Y. Kousaka, S. Kreidenweis, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld, "Studies in Binary Nucleation : the dibutylphthalate/dioctylphthalate System", *Journal of Chemistry Physics*, Vol.89, No.10, pp.6442-6453 (1988).
- J. Smolik and J. Vitovec, "Condensation of Supersaturated Vapors : Homogeneous Nucleation of Dioctylphthalate(DOP)", *Aerosol Science and Technology*, Vol.10, pp.483-490 (1989).
- F. Uttheza and F. Garnier, "Numerical Investigation of the Motion of a Growing Droplet in a Thermal Diffusion Cloud Chamber", *Journal of Aerosol Science*, Vol.34, pp.993-1007 (2003).
- M. -H. Lee, K. Cho, A. P. Shah and P. Biswas, "Nanostructured Sorbents for Capture of Cadmium Species in Combustion Environments", *Environmental Science and Technology*, Vol. 39, No.21, pp.8481-8489 (2005).
- Gormley, P. G. and M. Kennedy, "Diffusion from a Stream Flowing through a Cylindrical Tube", *Proceedings of the Royal Irish Academy*, Vol.52, pp.163-169 (1949).