

PP/PE/PS/PVC 열분해 생성오일의 염소제거

임은정, 김성현^{1*}
고려대학교 공과대학 환경시스템공학, ¹화공생명공학
(kimsh@korea.ac.kr*)

Removal of chlorine from PP/PE/PS/PVC pyrolysis liquid products

Eun Jung Im, Sung-Hyun Kim^{1*}
Dept. of Environ. System Eng., Korea University
¹ Dept. of Chemical Eng., Korea University
(kimsh@korea.ac.kr*)

서론

폐기물로부터 대체에너지를 얻는 방법으로는 열분해에 의한 오일화, 재생연료화, 소각에 의한 소각열 회수, RDF(Refuse Derived Fuel) 등을 들 수 있는데, 그 중 합성고분자 폐기물의 열분해에 의한 오일화는 환경적으로 문제가 되고 있는 플라스틱의 처리기술뿐만 아니라 점차 고갈되고 있는 에너지를 개발하는 기술로 주목받고 있다. 하지만 발생하는 전체 폐플라스틱 중 약 5~10%를 차지하고 있는 PVC에서 발생하는 염화수소 가스를 제거하지 않으면 가열로를 손상시킬 뿐 아니라 양질의 연료유를 효율적으로 생산할 수 없는 문제가 있다. 기존의 열분해 기술의 경우 반응 초기에 가열함으로써 염화수소를 일부 제거한 후 열분해반응을 진행하는 방법으로 염소를 제거하였다. 그러나 이러한 열분해 공정은 연속식 공정의 경우이고, 저급의 폐플라스틱 혼합물을 열분해 하기 위한 회분식 공정의 경우 생성오일 중에는 할로젠 물질과 질소, 등 각종 잔류 유해물질이 존재하기 때문에 연료로 이용되는 경우 다이옥신 등 각종 오염물질을 유발하게 되는 문제점을 가지고 있다.

고유가 시대에 폐플라스틱 열분해 생성유 정제 기술을 이용하여 고급 연료유로 재활용하는 것은 대체 효과가 큰 분야로서 대부분의 에너지를 수입하는 우리나라에서는 그 기술 개발이 절실한 상황이다. 국내의 경우 고분자 폐기물 열분해에 의한 오일화 대부분이 소규모의 회분식/반연속식으로 일부 기업체에서 운전 중에 있고 다수 중소기업에서는 큰 관심을 가지고 사업을 추진 중에 있으며, 연속 운전이 가능한 대규모 상용 공정은 조만간에 상업화가 되어 대량의 혼합유가 생산될 예정임에 따라 제품 판매를 위해 혼합유의 고급화가 필요하다. 따라서 열분해 생성유에 남아 있는 유기염소 화합물을 NaOH solution을 이용하여 대기환경기준치 이하로 제거하고자 한다.

이론

폐플라스틱 중 PVC 함유량에 따라 염소량이 결정되므로 폐플라스틱 중 염소를 제거하기 위해서는 PVC의 열분해 반응 메카니즘과 특성을 알아야 할 필요가 있다. PVC는 2단

계 연속반응에 의해 열분해되며 반응 초기에는 화학양론적 단일반응에 의해 PVC가 열분해되어 염화수소가스(HCl)와 폴리엔(Polyene)으로 전환되고, 1단계에서 생성된 폴리엔은 경쟁반응에 의해 가스와 오일, 부산물을 생성한다(Fig. 1). 탈염화수소반응이 처음 발생하는 부분은 PVC 구조에서 가질 수 있는 Branch chain과 불균일하게 배열된 이중결합 부분으로 PVC를 중합할 때 불균화에 의해 말단 연쇄에 이중결합이 형성되면 allyl activation으로 안정한 Cl이 매우 불안정하여 HCl로 떨어져 나가게 되는 것이다[1,2].

실험

삼성total Co. Ltd.의 PP(HJ500), PE, ALDRICH의 PS(MW04383), PVC(MW04322)를 부피가 1,000ml인 회분식 반응기(batch reactor)에 투입 후 질소 가스를 유량 100ml/min으로 흘러주어 반응기내에 있는 공기를 완전히 제거시킨 다음 반응기의 온도를 430°C, 승온 속도 5°C/min, 열분해 반응시간은 60min으로 실험하였다(Mihai, 2004). 가열된 가스가 응축기를 통과하면서 냉각된 오일과 기체로 배출되는데 이 때 가스 중의 염소는 NaOH로 중화시켜 그 양을 측정하였다(Fig. 2).

생성된 오일 속에 포함된 염소의 형태와 총량을 확인하기 위하여 GC-MS(8000 top series, CE instrument, U.S.A, column: DB-5MS 30m x 0.25mm x 0.25 μ m)로 정성분석을 하였고, GC-AED(GC6890N, G2350A (AED), Agilent, U.S.A.; column: UA-5(30M X 0.32MM X 0.5 μ m)로 정량분석을 하였다.

열분해 생성오일 중 염소제거를 위하여 강염기인 NaOH수용액으로 4단계의 교반실험을 통하여 제거된 총염소량을 분석하였다. 중화1단계에서 NaOH수용액 200g에 열분해 생성오일 200g을 혼합하여 온도 40~50°C에서 교반 3시간 후 중화 1단계 오일 100g을 분취 후 NaOH수용액 100g을 넣은 후 2단계교반실험을 실시하였다. 그리고 같은 방법으로 NaOH수용액 80g과 2단계 중화 오일 80g을 교반하여 3단계, NaOH수용액 50g과 3단계 중화 오일 50g을 혼합한 후 4단계 교반 후 총염소량을 IC(Metroset Supp5)분석으로 측정하였다.

결과 및 고찰

오일 중 유기염소 제거실험으로 총염소량 720ppm의 오일을 NaOH수용액과 교반실험 후 415ppm까지 제거하였다. 4단계 중화실험에서 최적 단계는 2단계(460ppm)로 3단계(425ppm), 4단계(415ppm)에서는 감소량이 많지 않아 중화실험으로 총염소를 제거할 경우 2단계까지의 중화실험이 적절한 것으로 나타났다(Fig. 3). 최소교반시간(30분, 60분, 120분)과 교반온도(상온, 50°C 이상과 이하의 온도), NaOH수용액의 물량(NaOH수용액 : 오일 = 1 : 1 또는 1 : 2 또는 1 : 5)을 최소화하는 실험을 추가적으로 진행 중에 있다.

PVC함량에 따른 열분해 생성유에 포함된 염소함량을 확인한 결과 오일 중 유기염소 중, 가장 많은 비중을 차지하는 대표적인 유기염소의 표준용액으로 GC-AED 정량분석결과 1-phenylethyl chloride는 PVC 50g 일 때 1372.7 ppm, PVC 1g 일 때 205.7 ppm으로 전체 유기염소량의 15%가량 검출되었고, 2-methylbenzyl chloride는 PVC 50g 일 때 530.0 ppm, PVC 1g 일 때 19.2 ppm로 4%가량 검출되었다(Fig. 4).

감사

본 연구는 한국에너지기술연구원 에너지 자원기술개발 사업의 지원으로 이루어질 수 있었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

[1] Beltran, M. and Marcilla, A., 1997, Kinetic models for the thermaldecomposition of PVC plastisols, Polymer Degradation and Stability, 55, 73-87.
 [2] Mihai Brebu et al. 2004, The individual and cumulative effect of brominated flame retardant and polyvinyl -chloride (PVC) on thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS) copolymer, Chemosphere 56, 433-440.

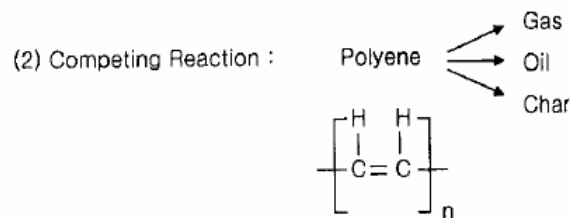
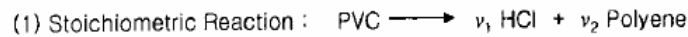
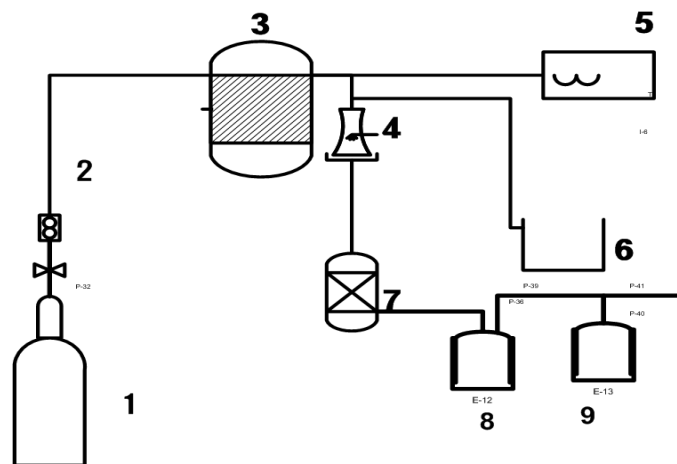


Fig. 1. Mechanism of PVC Pyrolysis



1. Nitrogen bomb 2. Flow meter 3. Reactor System
 4. Condenser 5. Temperature controller 6. Refrig. Bath circulator
 7. Condensation Liquid 8. NaOH solution 9. NaOH solution

Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

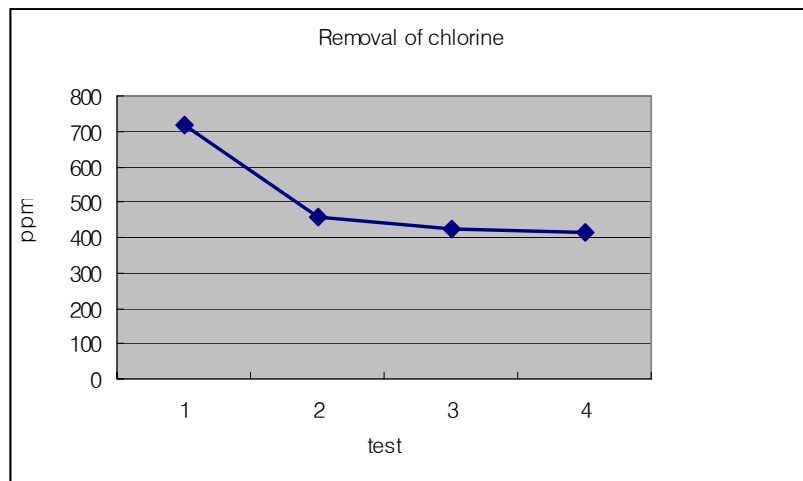
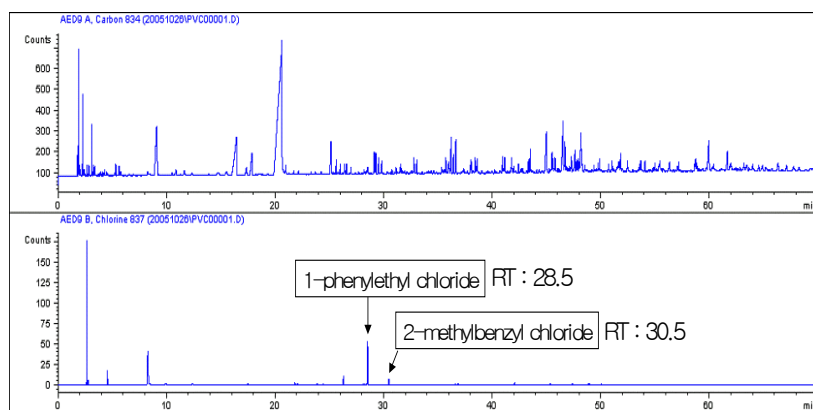
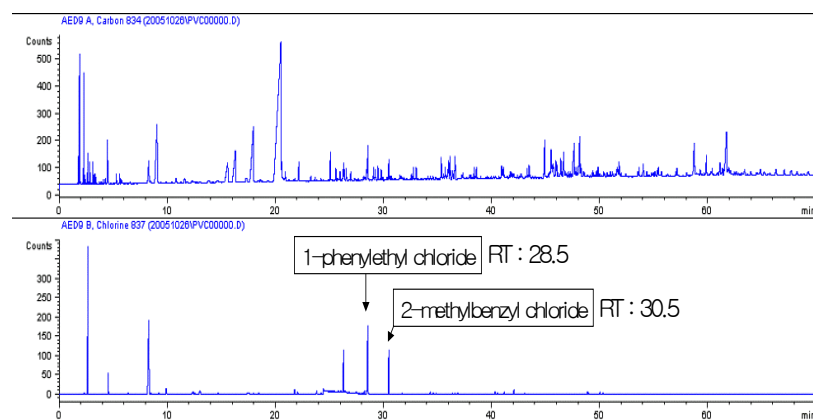


Fig. 3. Removal of chlorine from PP/PE/PS/PVC pyrolysis liquid products



(a)



(b)

Fig. 4. GC-AED chromatograms of PVC(a)1g,(b)50g pyrolysis liquid products.