

실험실 규모 열분해로에서의 플라스틱 탈염 특성 연구

박주원* · 박상신* · 양 원* · 류태우*

A study on the Chlorine removal characteristics of Plastics in a Lab-scale Pyrolysis reactor

JuWon Park*, SangShin Park*, Won Yang* and TaeU Yu*

ABSTRACT

This study was conducted to find out the chlorine removal characteristics of waste plastic mixture by pyrolysis process with thermogravimetric analysis(TGA) and a lab-scale pyrolyzer. The material used as plastic wastes were PE (Poly-ethylene), PP (Poly-propylene), and PVC (Poly Vinyl Chloride). Experimental procedure were composed of three steps ; 1st step: TGA of PVC, PP and PE, 2nd step: chlorine removal rate of PVC in a lab-scale pyrolyzer, 3rd step: chlorine removal rate of PVC-PE and PVC-PP mixture in a pyrolyzer. Through the results of TGA, we can estimate the basic pyrolysis characteristics of each plastic, and then we can also derive the design parameters and operating conditions of the lab-scale pyrolyzer. The results can be used as primary data for designing a system to produce RPF (Refuse Plastic Fuel), a waste incinerator and a pyrolysis/gasification process.

Key Words : Pyrolysis, Chlorine removal rate, TGA, PVC

기 호 설 명

TGA	Thermogravimetric Analysis	PVC	Poly Vinyl Chloride
DTG	Derivative Thermogravimetry	PP	Poly-propylene
		PE	Poly-ethylene

1. 서 론

국내 폐플라스틱 발생량은 연간 500만톤 가량으로, 이는 플라스틱의 장점인 내식성, 가공 용이성, 경제성 등으로 인해 꾸준히 증가하는 추세이다[1]. 폐플라스틱의 종류별 발생 현황은 5대 범용 수지인 LDPE (low-density poly-ethylene), HDPE (high-density poly-ethylene), PP (poly-propylene), PS (polystyrene), PVC (Poly Vinyl Chloride) 가 전체 80% 이상을 차지하고 있다. 이 중 일부만이 물질 재활용 및 RPF (Refuse Plastic Fuel)에 의한 에너지 회수 등으

로 이용되고 있고, 대부분 소각처리 및 매립에 의한 경제적 손실과 환경오염을 유발하고 있다. 이에 국가 정책적으로도 폐플라스틱의 매립을 금지하고 있으며, EPR (Extended Producer Responsibility)제도 도입으로 폐플라스틱 재활용을 적극 추진하고 있다. 그러나, 폐플라스틱의 재활용은 한계가 있으며, 재활용되지 못하는 폐플라스틱은 매립 또는 열적처리 방법으로 처리되어야 한다. 그러나, 폐플라스틱 중의 PVC는 다량의 염소 성분을 포함하고 있어 기존의 소각, 매립 및 재활용 방식에 의한 처리는 소각 기술에서 문제가 되고 있는 다이옥신 등 유해물질 배출과, 매립으로 인한 토양 및 수질 오염 등의 2차 환경오염 등 여러 가지 문제점들을 가지고 있다[2-3]. 따라서 폐플라스틱 처리에 있어 친환경적이고, 경제성 있는 처리 방식의 개발이 시급한 실정인

* 한국생산기술연구원

† 양원, yangwon@kitech.re.kr

다.

그 방법 중 하나로 열분해 방식을 꼽을 수 있다. 그러나 PVC는 열분해 과정에서 다량의 HCl을 발생시켜, RPF 제조시, 소각 처리시 공정상의 문제뿐만 아니라 생성유의 질적 저하도 초래한다[4]. 이러한 문제를 해결하고자, 혼합 폐플라스틱에서 PVC 제거를 위해 인력선별, 비중선별, 부유선별 등의 물리적 선별을 시도하고 있으나[5-6], 완벽한 선별 분리가 사실상 어렵고, 전처리 비용등의 증가로 인해 경제성이 없게 된다. 따라서 소량일지라도 PVC의 투입은 불가피하며, PVC의 열분해 특성이 폐플라스틱 혼합물 처리에 있어 어떠한 영향을 미치는지에 대한 고찰이 필요하다[7].

이에 본 연구에서는 PVC, PP 및 PE 등 서로 상이한 열분해 특성을 갖는 플라스틱에 대한 기초 열분해 특성을 파악하고, 플라스틱 혼합물의 열분해 특성을 고찰함으로써 RPF 제조, 폐기물 소각 처리 및 폐기물 가스화 발전 등 상용 플라스틱 처리 공정에 적용 가능한 기초 자료 제공을 목적으로 한다.

2. 접근 방법

플라스틱 폐기물의 열분해에 의한 탈염 특성을 연구하기 위하여 다음과 같은 절차에 의해 실험을 진행하였다.

먼저 플라스틱 폐기물의 종류별 열분해 특성을 고찰하기 위하여 기초 열분해 실험으로써 TGA 실험을 수행하여 각 플라스틱의 열분해 특성을 분석하였다. 특히, 염소 성분을 다량 함유하고 있는 PVC의 TGA 결과와, 참고 문헌을 통한 PVC의 탈염소 반응 특성을 고찰함으로써 PVC의 탈염 특성이 반응로의 특정 온도 범위에서 나타남을 알 수 있었으며, 이를 토대로 실제 실험실 규모 열분해로의 설계 및 운전 조건을 도출하였다.

실험실 규모 열분해로의 운전에서는 TGA 결과를 토대로 하여, 1단계 : PVC 만을 투입한 실험, 2단계 : PVC-PP 및 PVC-PE 혼합물을 투입한 실험, 3단계 : PVC-PE-WOOD를 투입한 실험을 수행하였다. 1단계 실험을 통하여 얻고자 한 것은 TGA 실험 결과와 열분해로 실험 결과를 비교함으로써 기본적인 열분해로의 성능을 평가하기 위함이다. 2단계 실험은 실제 폐기물 발생량과 유사한 비율로 폐기물을 혼합하여 투입함으로써 실제 폐기물 처리에 있어 축소 규모 실험을 통해 그 결과 추이를 알아보려 했다. 3단계 실험은 2단계 실험에 대한 보완으로, 나무(톱밥)을 PVC-PE 혼합물에 섞어 투입함으로써 탈염소에 미치는 영향을 관찰하기 위해 수행되었다.

Figure 1은 열분해 실험 절차에 대한 간단한 순서도를 나타낸다.

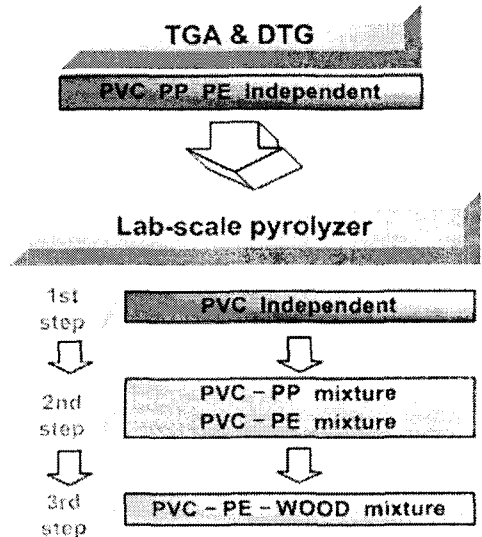


Figure 1 Procedure of pyrolysis experiments

2. 실험

2.1 열중량 분석 (TGA)

2.1.1 실험 장치 및 조건

열분해로 실험에 앞서 실험에 사용될 시료들에 대한 열분해 특성을 파악하기 위해 열중량 분석 실험을 수행하였다. 본 연구에 사용된 시료는 PVC, PP 및 PE이며, 특히 염소 함유량이 높은 PVC의 열분해 특성을 파악하여 향후 열분해로의 효율적인 설계를 도모하고자 하였다.

열중량 분석 (TGA : Thermogravimetric Analysis)은 주어진 온도에 따라 노내 상태를 설정하고, 이에 따른 시료의 질량 감소 측정을 수행하여 고형물의 상태 변화 특성을 파악하는 분석 방법이다. 본 연구에서는 TGA Q500 모델을 사용하였으며, 온도는 상온에서 승온율 20°C/min을 사용하여 800°C까지 온도를 상승시켰으며, balance gas는 40ml/min의 유량으로 질소를 사용하였고, sample gas로 60ml/min의 유량으로 질소를 사용하였다.

2.1.2 TGA 결과

Figure 2 및 Figure 3에는 각 시료들의 TGA 선도 및 PVC의 시간에 따른 질량 감소율을 나타낸 DTG 선도를 나타낸다. Figure 2의 TGA

선도에서, PE 및 PP의 경우 온도 범위 400~500°C 구간에서 한차례에 걸친 열분해가 일어나는 반면, PVC의 경우 200~300°C 구간에서 1차 열분해가 일어나며, 400~500°C 범위에서 2차 열분해가 일어나는 것으로 나타났다.

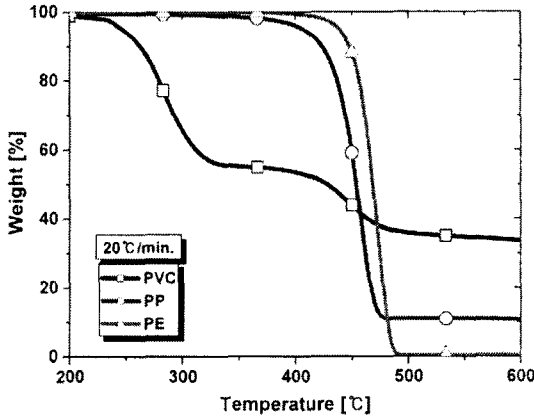


Figure 2 TGA of PP, PE and PVC

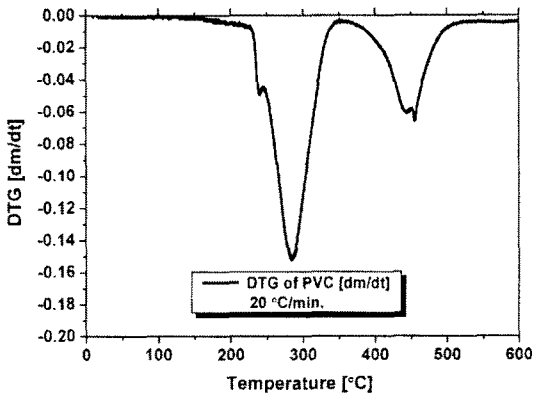


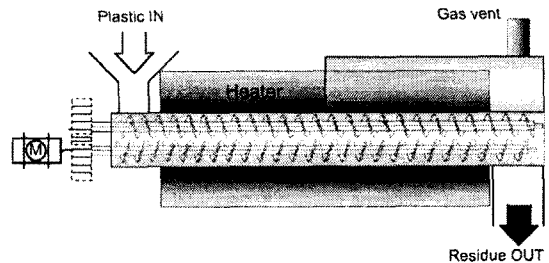
Figure 3 DTG of PVC

PVC의 경우 1차 열분해 구간에서 약 50% 정도의 질량 감소율을 보이며, 열분해로 인해 발생된 가스의 조성은 대부분이 HCl인 것으로 알려져 있다[7]. Table 2의 PVC의 원소 조성을 보면, 50% 이상이 Cl 성분으로 나타나고 있으며, 이는 열분해 및 연소 시 HCl, 다이옥신 등의 유해 물질 배출 문제로 인해 폐플라스틱 재활용에 있어 많은 어려움을 준다. 이에 PVC 내 원천 탈염을 하기 위한 열분해 장치에서 PVC의 TGA 선도는 열분해로 운전해 있어 운전 온도 범위 설정 및 효율적인 설계를 위한 기초 자료로써 활용이 가능할 것으로 생각된다.

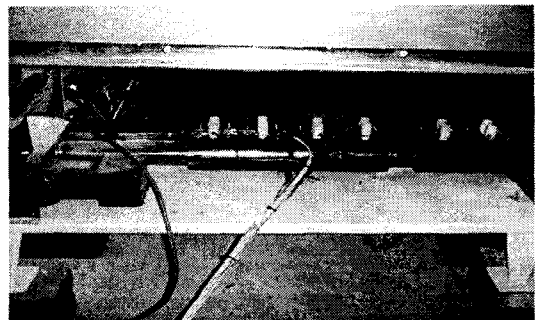
3. 열분해로 실험

3.1 실험 장치

Figure 4 (a)는 본 실험에 사용된 실험실 규모 스크류 실린더형 열분해로의 개략도이며, (b)는 실험실 규모 열분해로의 실제 사진을 나타낸다. 열분해로의 총길이는 1000mm이며, 히터가 설치된 가열부분은 투입구(호퍼) 부분과 배출구 부분을 제외한 700mm이다. 대상 물질은 실린더 앞부분의 호퍼를 통해 투입되며, 투입된 물질은 실린더 내부의 스크류에 의하여 이송된다. 스크류는 트윈 스크류를 사용함으로써 물질의 이송 및 혼합을 증대시켰다. 스크류는 구동부 모터와 연결되어 회전하며, 모터와 연결된 컨트롤러로 회전수를 조절하였다. 실린더의 가열은 8kW 용량의 밴드 히터를 열분해로 외벽에 장착해 간접 가열식 열전달이 이루어지도록 하였다. 열분해가 끝난 잔류물은 실린더 후미 하단의 배출구를 통해 배출되며, 열분해로 내부에서 발생하는 가스는 실린더 상단의 가스 배출구를 통해 배출된다.



(a) Schematic diagram



(b) Photo

Figure 4 Lab-scale pyrolyzer

3.2 실험 방법

실험에 사용된 시료는 PVC resin, PVC pellet, PP 및 PE 를 사용하였다.

열분해로의 운전온도 범위는 2절의 TGA 결과에 근거하여 PVC의 1차 열분해 영역인 200~300℃로 운전하였으며, PE 및 PP와의 혼합 실험에서는 PE 및 PP가 PVC로의 열전달을 저해할 것을 고려하여 운전 온도를 370℃까지 증가시켰다. 혼합물의 경우 혼합비를 PE(PP) : PVC = 85 : 15의 비율로 정하였으며, 이는 종류별 폐플라스틱 발생 비율에 근거한 것이다.

대상 시료의 열분해로 내 체류시간에 따른 특성을 고려하기 위해 스크류의 회전수를 조절함으로써 투입량 및 체류시간에 변화를 주었다. Table 1에 열분해로 운전조건을 정리하여 나타내었다.

Table 1 Operating conditions of pyrolyzer

Feed rate [kg/hr]	screw rpm	residence time [min.]	reactor temp. [℃]
6	5.6	5	210~390
3	2.8	10	
1.5	1.86	15	

4. 결과 및 고찰

Figure 5는 PVC resin의 반응로 내부를 통과하는 체류 시간에 따른 각 온도별 휘발율을 나타낸다. PVC의 휘발율은 온도가 증가할수록, 체류시간이 길수록 높게 나타났으며, 체류시간에 따른 휘발율은 그리 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 열분해로 온도를 230~250℃로 운전했을 경우 휘발율이 52~60% 정도로 나타났는데, 이

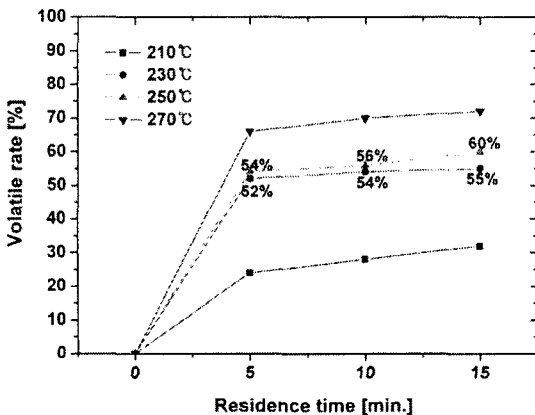


Figure 5 Volatile rate of PVC for variable residence time and temperature

는 2절의 TGA 결과에서 PVC의 1차 열분해 온도 영역인 200~300℃에서의 중량 감소율이 약 50%인 것과 비교적 잘 일치하는 결과를 나타내고 있다. 열분해로 온도를 270℃로 운전했을 경우 평균 70% 정도의 휘발율을 보이고 있는데, 이는 열분해된 잔류물의 무게를 측정하는데 있어 투입물질이 열분해 후 모두 배출되지 않고 로 내부에 일부 잔류하고 있는 것으로 판단되며, 이로 인해 오차가 발생한 것으로 생각된다.

Figure 6와 Table 2에는 대상 시료인 PVC resin 및 PVC resin의 270℃ 운전 후의 열분해 잔류물의 원소분석 결과를 나타낸다. PVC resin의 경우 Cl 함량이 55%에 달하지만 270℃ 열분해 후의 Cl 함량은 평균 2%정도로 95%이상 탈염이 가능함을 알 수 있다.

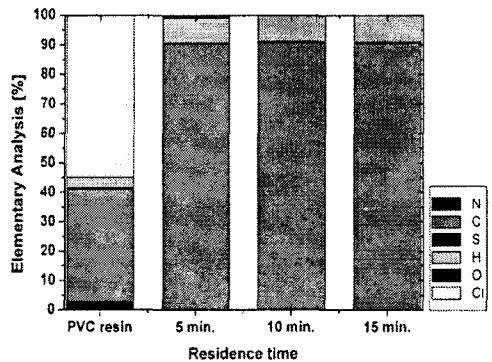


Figure 6 Elementary analysis of PVC

Table 2 Elementary analysis of PVC and pyrolyzed PVC at 270 °C

%	PVC resin	Pyrolyzed at 270 °C		
		5 min.	10 min.	15 min.
C	45.112	86.139	95.924	97.574
H				
N				
S				
O		5.75	1.639	1.481
Cl	54.89	3.966	1.121	0.425

Figure 7은 PVC resin의 온도 및 체류시간에 따른 탈염율을 나타낸다. 2절의 TGA 및 DTG 곡선과 비교하여 2차에 걸친 PVC 열분해 온도 영역 중 1차 열분해 영역에서의 반응로 온도범위를 정하였으며, 이에 따른 결과로 열분해로 온도 범위 230℃ 및 250℃에서의 탈염율을 보면 70~80%의 염소량이 제거되는 것을 볼 수 있으며 이는 PVC의 온도에 따른 휘발율 결과 및 TGA 결

과와 비교하여 PVC의 1차 열분해 영역에서의 질량 감소율과 1차 반응 영역에서 열분해 되는 성분이 대부분 HCl이라는 결과와도 유사한 양상을 보임을 알 수 있다.

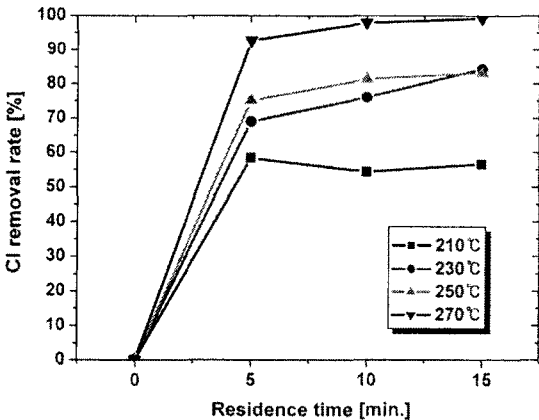


Figure 7 Cl removal rate of PVC for variable residence time and temperature

Figure 8은 PVC와 PE 및 PP 혼합물을 투입 시 체류시간 10분에서의 온도에 따른 탈염율을 나타내는 그래프이다. 각 시료들의 입자 크기는 앞서 분말 형태의 PVC resin과는 달리, 입자 크기 4mm 정도의 pellet을 사용하였다. 실험에 적용된 온도 범위에서 각 혼합물의 탈염율은 온도가 증가할수록 높아지는 것을 확인할 수 있으나, 가장 높은 온도인 370°C로 운전했을 경우 PP-PVC 혼합물이 약 80%의 탈염율을 나타내고 있고, PE-PVC 혼합물의 경우 약 70%의 탈염율을 보이고 있다.

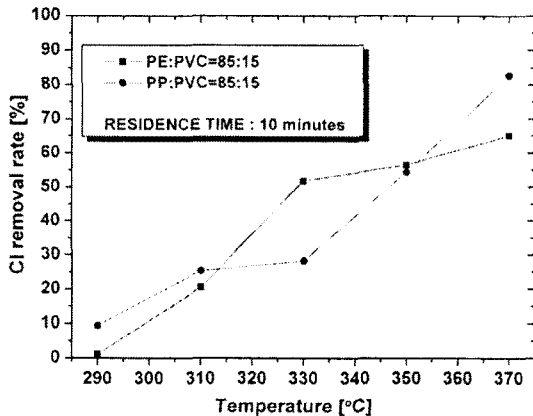


Figure 8 Cl removal rate of PVC-PP-PE mixture for variable emperature

Figure 7의 PVC resin의 결과와는 달리 비교적 높은 온도에서 탈염율이 낮게 나타나는 이유는 분말 형태의 PVC resin의 경우 입자크기가 작으므로 전체적인 전열면적이 늘어나 각 입자들의 열전달이 원활하게 이루어져 탈염율이 높게 나타난 것이며, PVC pellet의 경우 입자 크기가 4mm 정도로 커짐에 따라 입자로의 열전달이 분말의 경우보다 낮아지는 문제와 PP 및 PE가 녹아 PVC를 둘러싸는 형태로 열분해를 통과하면서 PVC로의 열전달을 저해하는 요인이 되고, PVC에서 열분해된 가스 배출 또한 용이하지 못하게 하는 것으로 생각된다.

Figure 9는 PE-PVC 혼합물의 열분해 반응 후 배출물의 단면을 나타낸다. 사진에서 보여지는 바와 같이 PE 사이에 탄화된 PVC 입자의 형상을 육안으로 관찰할 수 있다. 이러한 문제를 해결하고자 PVC, PE 혼합물에 톱밥을 섞어서 투입함으로써 PE의 점도를 낮추고 반응로 내벽으로부터 PVC로의 열전달을 증대시키며, 통기성을 확보하여 PVC 열분해 가스 배출을 용이하게 하도록 시도하였으나, Figure 10의 그래프에서 나타내는 바와 같이 톱밥에 의한 영향은 거의 없는 것으로 나타났다.

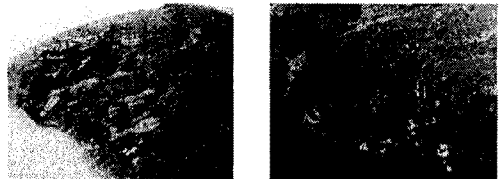


Figure 9 The inside section of residue of PE-PVC mixture

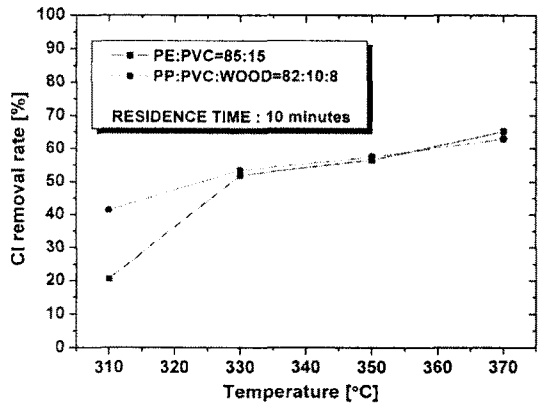


Figure 10 Cl removal rate of PVC-PE-WOOD mixture for variable emperature

향후 PVC와의 혼합물에 대한 열분해시, 이와 같은 문제 해결을 위한 추가실험이 필요하다.

5. 결론

염소 성분을 다량 함유하고 있는 PVC가 포함된 플라스틱류의 열분해 특성을 규명하고, 이에 따른 탈염 특성을 알아보기 위해 TGA 실험 및 실험실 규모 열분해로에서의 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) TGA 실험결과 PVC는 두 차례에 걸친 열분해 반응이 일어나며, PVC의 1차 열분해 반응 온도 영역은 PE 및 PP의 열분해 시작온도보다 상대적으로 낮은 200~300°C로 나타났다. PVC의 1차 반응 영역에서 열분해 되는 가스 조성의 대부분이 HCl 이라는 기존 연구 결과와 TGA 결과를 토대로 실험실 규모 열분해로 설계와 탈염을 위한 운전 온도 범위를 설정할 수 있었다.

(2) 실험실 규모 열분해로 실험에서 분말 형태의 PVC resin을 투입한 경우 온도가 증가함에 따라 휘발율 및 탈염율이 증가하는 것을 알 수 있었다. 열분해로 운전 온도 범위 230~250°C에서 탈염율은 50~60%의 휘발율을 보이고 있어 TGA 결과에 상응하는 것을 확인했으며, 이때 탈염율은 약 80%에 이르는 것으로 나타났다. 운전온도 270°C에서 탈염율은 평균 95% 이상의 높은 탈염율을 나타낸다.

(3) 실제 플라스틱 폐기물 투입 시와 유사한 운전 조건을 만들기 위해 입자크기 3~4mm 정도의 PP, PE 및 PVC pellet을 투입하여 실험을 한 결과 열분해로 온도 370°C에서 약 80% 정도의 탈염율을 나타냈다. 열분해로 온도가 증가할수록 탈염율이 증가하는 것을 볼 수 있으나, PVC resin의 경우와 비교했을 때 열분해로 운전 온도 범위가 상대적으로 높음에도 불구하고, 탈염율이 낮게 나타났다. 이는 입자 크기에 대한 영향 및 혼합된 PP 및 PE가 녹아 PVC입자들을 둘러싸에 따라 PVC로의 열전달을 저해하고, 열분해된 가스 배출을 용이하게 하지 못함에 따라 나타난 결과로 생각되며 이를 해결하기 위한 추가 실험이 필요하다.

이와 같은 일련의 결과들은, 향후 실제 규모 열분해로 설계 시 기초자료로써 활용이 가능할 것으로 생각되며, 또한 RPF 제조시, 폐기물 열분해를 통한 침정가스 생산 공정 및 폐기물 소각 처리시 유해 물질 저감을 위한 자료로써도 활용이 가능하다.

후 기

본 연구는 에너지관리공단 신재생에너지센터의 신재생에너지 연구개발 사업의 지원을 받아 이루어졌습니다.

참고문헌

- [1] 2004 전국 폐기물 발생 및 처리 현황, 환경부, (2005)
- [2] 김승도, 박상열, "폐 PVC 열분해에 관한 연구 : 1. 반응 동역학 모델 : 독립 반응 모델", 한국폐기물학회지, Vol. 17, No. 7, pp. 824-832 (2000)
- [3] 황인희, 김승도, 이동훈, "탈염화수소 반응구간에서 PVC 수지의 열분해 동역학 모델 : 독립 반응 모델", 한국폐기물학회 추계학술발표회 논문집, pp. 31-34 (2001)
- [4] 최연석, 김우현, 최동순, "탄화 기술을 이용한 폐플라스틱 고형연료(RPF)의 염소량 저감" 한국폐기물학회 추계학술연구회발표문집 pp. 577-580 (2004)
- [5] 박철현, 전호석, 김병곤, 백상호, 박재구, "혼합 폐플라스틱으로부터 PVC 제거를 위한 하전 특성 연구", 한국폐기물학회 추계학술연구회발표문집 pp. 212-215 (2004)
- [6] 전호석, 박철현, 신선명, 백상호, 박재구, "PVC, PET, ABS 3종 혼합 플라스틱 재질 분리를 위한 정전선별 기술개발" 한국폐기물학회 추계학술연구회발표문집 pp. 200-202 (2004)
- [7] S. Kim, "Pyrolysis kinetics of waste PVC pipe", Waste management, Vol. 21, pp. 609-616 (2001)