

## 고분자폐기물 열분해오일의 염소제거 최적조건 연구

임은정, 김성현<sup>1,\*</sup>  
 고려대학교 공과대학 환경시스템공학, <sup>1</sup>화공생명공학  
 (kimsh@korea.ac.kr\*)

## Removal of chlorine from polymer wastes pyrolysis liquid products

Eun Jung Im, Sung-Hyun Kim<sup>1,\*</sup>  
 Dept. of Environ. System Eng., Korea University  
<sup>1</sup>Dept. of Chemical Eng., Korea University  
 (kimsh@korea.ac.kr\*)

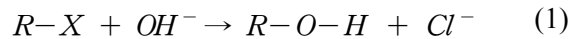
서론

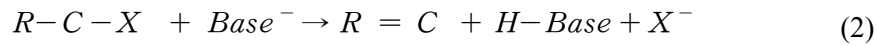
고유가 시대에 폐플라스틱 열분해 생성유 정제 기술을 이용하여 고급 연료유로 재활용하는 것은 대체 효과가 큰 분야로서 대부분의 에너지를 수입하는 우리나라에서는 그 기술 개발이 절실한 상황이다. 국내의 경우 고분자 폐기물 열분해에 의한 오일화 대부분이 소규모의 회분식으로 일부 기업체에서 운전 중에 있고 다수 중소기업에서는 큰 관심을 가지고 사업을 추진 중에 있다. 그러므로 제품 판매를 위해 혼합유의 고급화가 필요하다. 따라서 열분해 생성유에 남아 있는 유기염소 화합물을 NaOH solution을 이용하여 대기환경기준치 이하로 제거하고자 한다.

이론

할로젠화알킬에 있어서의 탄소-할로젠 결합은 할로젠원자가 탄소원자보다 더욱 전기음성적이기 때문에 극성을 띠고 있다. 할로젠화알킬의 대부분의 반응은 이 편극결합의 절단에서 일어난다. 탄소원자는 부분 양전하를 가지고 있으므로 약간의 친전자성을 띠게 된다. 친핵체가 이 친전자성인 탄소를 공격하거나 할로젠원자가 결합전자쌍과 함께 할로젠화이온으로서 이탈할 수 있게 된다. 할로젠이 이탈기(leaving group)로서 작용함으로써 할로젠화알킬로부터 제거되거나 다양한 작용기에 의해서 치환될 수가 있다. 할로젠화알킬은 이같은 다양한 성질로 인해서 많은 다른 작용기들의 합성에 있어서 중간체로서 작용할 수 있다.

할로젠화알킬은 쉽게 대부분의 다른 작용기들로 변환된다. 할로젠화이온은 우수한 이탈기(good leaving group)라고 불린다. 다른 원자가 할로젠화이온을 치환할 때 그 반응은 치환반응(substitution)이라고 한다(식 1). 할로젠화이온은 다른 원자 또는 이온(흔히 H<sup>+</sup>)과 함께 이탈할 때 그 반응은 제거반응(elimination)이라 불린다(식 2). 대부분의 제거반응에서는 한분자의 H-X를 할로젠화알킬로부터 잃음으로써 알켄이 생긴다. 그와 같은 반응을 할로젠화수소 이탈반응(dehydrohalogenation)이라고 하는데 이는 할로젠화수소가 할로젠화알킬로부터 제거되었다는 것을 가리킨다. 치환반응과 제거반응은 흔히 서로 경쟁적으로 일어난다.



$$H$$


$$H$$

## 실험

고분자폐기물 열분해 생성유를 시료와 PP/PS/PE/PVC를 회분식 반응기(Fig. 1)에 열분해한 후 생성된 오일을 시료로 사용하였다. 열분해 생성오일 중 염소제거 반응촉진을 위해서는 벤젠 등의 solvent가 좋으나 분리를 위해서는 H<sub>2</sub>O-NaOH 용액을 이용하고 대신 교반을 하였다. 열분해 생성유 중의 염소(유기염소, HCl)를 제거하기 위한 NaOH 수용액과의 교반 실험 최적조건을 규명하기 위하여 각 조건별 실험을 수행하였다. 염소제거반응에 영향을 미치는 교반 온도와 NaOH 수용액 농도와 비율, 그리고 시간과 교반횟수를 변수로 두고 각 조건을 변화시키면서 실험하였다. 교반 후 총염소량을 IC(Metroset Supp5)와 X-ray Fluorescence Spectrometer(Panalytical Minipal2) 분석 장비로 측정하였다.

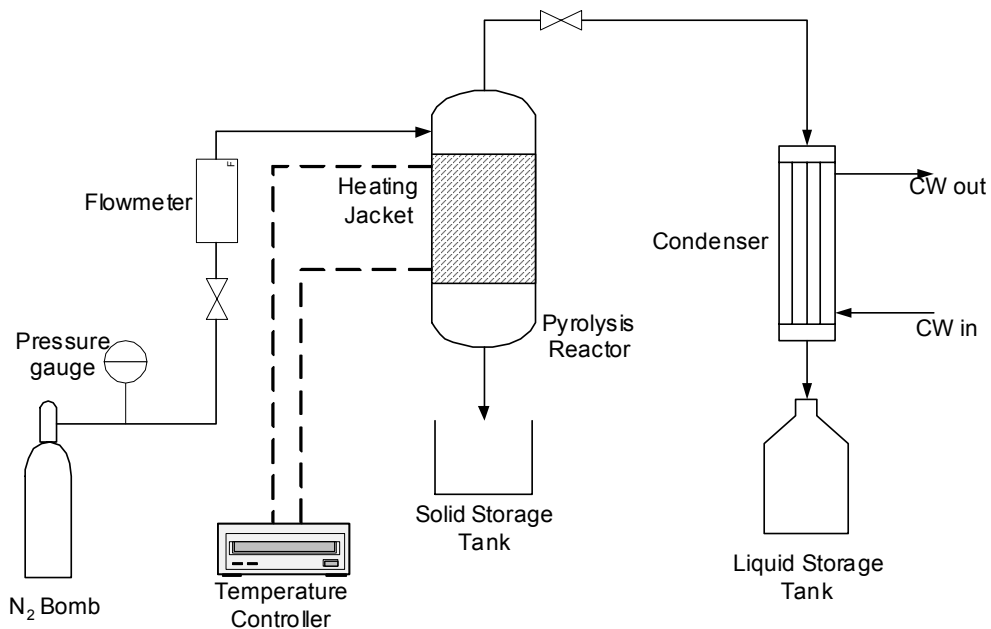
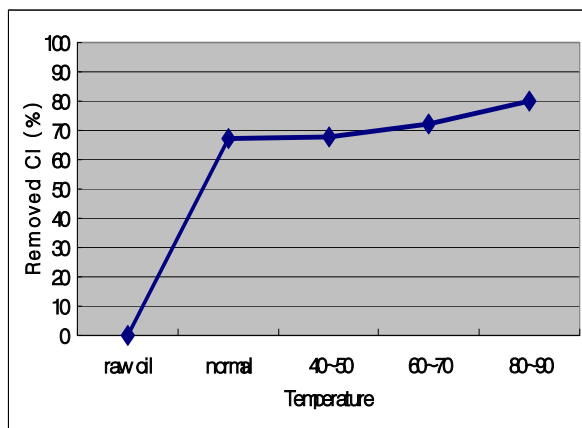


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

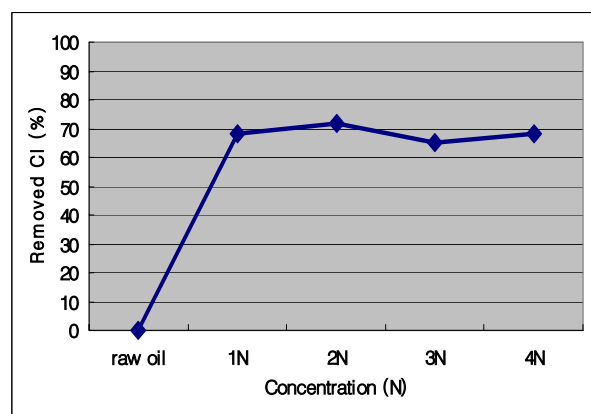
## 결과 및 고찰

교반온도 조건은 상온과 40~50℃, 60~70℃, 80~90℃의 구간에서 실험한 결과 상온에서 총염소량의 67%정도가 제거되었고 40~50℃구간인 경우 67%, 60~70℃구간 72%, 80~90℃구간에서 80%까지 제거되었다. 온도가 높아질수록 제거되는 양이 증가하였지만 가열로 인한 증발에 의한 결과로 추측된다. 그리고 실제 적용공정에서는 고온으로 온도를 올릴 경우 증기가 또다시 응축되어 염소가 분산될 뿐 일부 제거되었다고 보기 힘들기 때문에 40~50℃의 온도구간에서의 실험이 적합하다. NaOH 수용액 농도는 오일 중 총염소량의 1mole, 2mole, 3mole, 4mole배를 용해시켜 실험하였다. 오일 중 총염소량의 2mole배 인 경우 72%로 가장 많이 제거되었다. NaOH량이 증가할 수록 오일과의 교반과정에서 왁스형태로 침적되는 물질이 다량 발생함으로 2mole 이 가장 적합하다고 판단된다. NaOH수용액량은 오일의 20%인 경우 31%로 오일의 50%인 경우 36%보다 낮게 나타났지만 실제 공정에 적용할 경우 NaOH수용액의 폐수처리와 관련하여 최소물량인 20%까지 낮추어 사용해도 염소제거에 충분하다. 교반시간의 경우 30분과 120분 지체한 결과 각각 30%와 38%로 교반시간이 길어질수록 염소가 더 제거되지만 경제적 효율적인 측면에서 볼 때 30분 정도의 교반이 적합하다. 중화횟수의 경우 2회 36%, 3회 41%, 4회 중화할 경우 42%로 나타났다. 공정에서 사용될 경우 폐수를 줄이기 위한 실험요인으로 리사이클 횟수가 증가 할수록 제거량이 줄어드는 결과를 보였다.

고분자 열분해 생성유 중 염소를 제거하기위한 최적조건은 교반시간 30분, 온도는 40 ~ 50℃, HCl : NaOH 몰비는 1 : 2(mole), NaOH 수용액량은 오일의 20% 이상의 조건에서 염소 50~60% 이상 제거되는 것으로 나타났다.



(a)



(b)

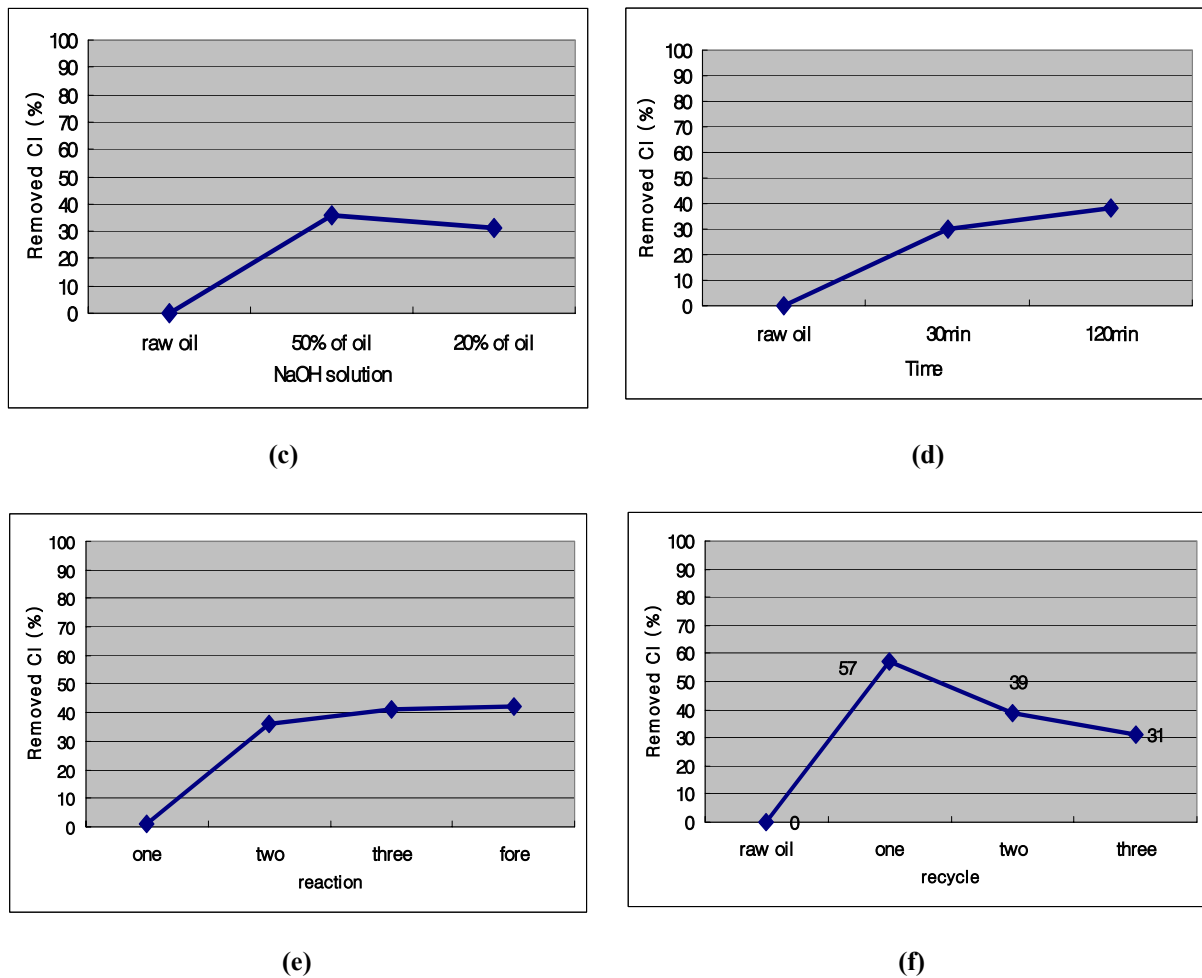


Fig. 2. Removal of total chlorine of (a) temperature (b) concentration (c) NaOH solution (d) time (e) reaction (f) recycle from PP/PE/PS/PVC pyrolysis liquid products

## 감사

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

## 참고문헌

- [1] Mihai Brebu et al. 2004, Removal of nitrogen, bromine, and chlorine from PP/PE/PS/ABS-Br pyrolysis liquid products using Fe- and Ca-based catalysts, *Polymer Degradation and Stability*, 1-33.
- [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.