

최 종
보 고 서

건식 농업용 폐비닐 열분해 재활용시스템
실용화 개발

Development of Recycling System of the Dry
Process for Waste Mulching Vinyl

연구기관
한국기계연구원

농 립 부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “건식 농업용 폐비닐 열분해 재활용시스템 실용화 개발”
과제의 최종보고서로 제출합니다.

2004년 10월 14일

주관연구기관명 : 한국기계연구원

총괄연구책임자 : 심 성 훈

연 구 원 : 김 석 준

김 우 현

길 상 인

윤 진 한

이 정 규

참 여 기 업 명 : (주) 태화 환경

참여기업책임자 : 강 석 원

연 구 원 : 김 차 곤

김 동 욱

이 영 수

김 재 희

윤 수 열

위탁연구기관명 : 순 천 대 학 교

위탁연구책임자 : 박 정

연 구 원 : 이 기 만

김 승 곤

황 동 진

위탁연구기관명 : 계 명 대 학 교

위탁연구책임자 : 김 태 권

장 준 영

권 혁 승

위탁연구기관명 : 덕성여자대학교

위탁연구책임자 : 신 혜 순

최 희 진

김 민 후

강 주 연

요 약 문

I. 제 목

건식 농업용 폐비닐 열분해 재활용 시스템 실용화 개발

II. 연구의 목적 및 필요성

2004년 현재 농촌의 연간 폐비닐 발생량은 261,000톤에 달하며 이 중 59%만이 수거된다. 토양 중에 방치되어 있는 폐비닐류는 환경의 오염과 동시에 농업 생산성을 크게 저하시키는 요인이 되고 있음에도 수거가 원활하게 이루어지지 못하는 이유는 기술적으로 수거된 폐비닐을 쉽게 처리 또는 재활용하지 못하기 때문이다. 수거된 농업용 폐비닐, 특히 멀칭용의 경우에는 거의 50%가 흙 등의 이물질로서 이의 재활용을 위해서 사용되고 있는 습식공정은 이물질의 제거를 위해 물을 사용함으로써 처리단가가 높아 채산성을 맞출 수가 없다.

본 연구의 목적은 폐비닐의 세정과정을 없애고 파쇄과정에서 자연 이탈되는 이물질을 제외한 흙과 같은 최대 20% 정도의 표면부착 이물질을 그대로 허용하면서 이를 열분해 용융하여 재활용할 수 있는 시스템을 상용화하는 것이다. 즉, 열분해와 동시에 이물질들을 아주 작은 입자로 미분쇄하여 겔(gel)상태로 용융된 원료물질 속으로 완전히 균일하게 혼합되어 들어가게 하여 일종의 골재나 결합재로 활용함으로써 순수 폐비닐의 용융물만으로 성형하는 제품보다 강도면에서 훨씬 우수한 특성을 가지게 하고자 하는 것이다. 이 혼합 용융물은 상수도 계량기 보호통이나, 하수관, 보도블록과 같은 지중 매설 제품으로는 전혀 문제가 없는 제품을 만들 수 있다.

이와 같은 농업용 폐비닐의 건식 처리 방식이 상용화되게 되면 국내에서 발생하는 폐비닐의 처리과정에서 상당부분을 기술적으로 해결해 줄 수 있게 되므로 폐비닐 중 40% 이상이 방치 또는 매립이나 소각 등의 부적절한 방법으로 처리되는 현실을 감안하면 본 기술의 실용화는 매우 시급한 과제이다.

III. 연구개발 내용 및 범위

1. 폐비닐 재활용시스템의 개발

1) 파쇄 폐비닐 건식 이용기술 개발

본 연구에서는 폐비닐을 세정하지 않고 표면에 부착된 흙 등의 이물질을 중량대비 최대 20%까지 허용하면서 이들을 미분쇄하여 재활용품의 강도를 보강할 수 있는 골재 또는 결합재로 작용하도록 할 것이므로 파쇄과정에서 자연이탈되는 다소 큰 조대 이물질만을 제거하도록 하여 건식으로 이용하는 기술의 개발을 본 연구의 목표로 하였다.

2) 폐비닐 열분해 용융 압출기술 개발

개발 대상인 폐비닐 재활용장치의 핵심기술은 이물질의 미분쇄와 열분해기술이다. 최근에 사용되는 농업용 폐비닐은 거의 전부가 PE계의 비닐이므로 열가소성이다. 따라서, 열을 가하면 성형성이 좋은 겔(gel)상태로 된다. 이 과정에서 산소를 공급하지 않으면 열분해되어 휘발성 물질의 일부가 가스나 오일상으로 배출되고 일부는 검은색을 띄게 하는 탄화물로 유리된다. 본 연구에서는 재활용 성형품의 품질이 가장 우수한 열분해 온도 등 최적의 운전 조건을 평형계산 및 시뮬레이션과 실험을 통해 도출함으로써 열분해 용융 압출장치의 설계 제작 및 운전에 적용하고자 하였다.

3) 0.5ton/hr급 폐비닐 재활용 시스템 시작품 설계/제작 및 설치

상기 열분해 용융 압출기술을 적용하여 2중 스크류형의 이물질을 미분쇄하는 열분해 용융 압출장치를 설계 제작하여 참여기업에 설치하였다. 개발 시스템은 1차 전열형과 이를 개량한 연소형으로써 폐비닐의 처리과정에서 발생하는 열분해 가스를 연소시켜 열량을 최대한 이용하고 보조연료의 사용량을 최소화하며, CO, NO_x 등의 공해물질의 배출을 극소화할 수 있는 연소기를 포함하여 연소과정에서 발생하는 가스를 분석함으로써 공해물질의 발생을 최소화할 수 있는 시스템을 개발하고자 하였다.

2. 폐비닐 재활용 시스템 분석 및 평가

1) 시운전 및 정상운전

완성된 시스템의 시운전을 통하여 성능을 분석 평가하고 이를 바탕으로 보완과정을 거친 후 정상운전을 통해 시스템의 처리 용량, 수율 등 전반적인 성능을 확인하였다.

2) 다이옥신 배출 분석

폐비닐의 처리과정에서 발생할 수 있는 맹독성 발암물질인 다이옥신의 농도를 분석 평가하여 시스템의 안전성을 검증하고 환경기준치를 만족할 수 있도록 하여 시스템의 활용 및 보급이 안정적으로 가능하도록 하였다.

3) 유해성 평가

폐비닐을 재활용 제품으로 recycling하기 위해서 가장 중요한 요소의 하나가 재활용 제품과 폐비닐에 잔류할 수 있는 농약성분 등에 의한 인체 유해성에 대한 연구이다. 본 연구에서는 폐비닐 및 재활용 제품의 유해성 평가를 통해 무해성을 확인하고 시스템의 적용 가능성을 확대하였다.

4) 경제성 평가

최초 계획에서 수립된 폐비닐 톤당 처리비용 목표는 10만원 이하이다. 톤당 처리 비용의 저감은 물론, 재활용 제품을 생산 판매함으로써 개발 시스템의 활용성과 경제성을 극대화시키는 것을 목표로 하였다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구개발 결과

1) 파쇄한 농촌 폐비닐의 분석 결과 비닐의 함유량은 평균 56.00%, 수분의 함유량은 평균 25.66%, 흙 등의 불연물을 포함한 이물질 함유량은 20.93 %로 나타났다. 이 결과를 바탕으로 평형 계산과 시뮬레이션 및 탁상급 열분해 용융 압출 실험을 통하여 운전 온도, 회전 속도 및 수율을 분석한 결과 적정 운전 온도는 250℃ 부근에 있으며, 회전속도는 15rpm으로 가장 높은 회전수에서 가장 우수한 특성을 보였으며, 수율은 건조하지 않은 폐비닐의 경우 약 68%, 건조한 폐비닐의 경우에는 88% 이상의 수율을 보였다.

2) 500kg/hr 용량의 전열형 폐비닐 재활용 시스템을 설계 제작한 후에 이를 바탕으로 보급형의 개량형 폐비닐 재활용 시스템을 완성하였다. 운전 결과 처리용량은 폐비닐에 대하여 시간당 506.3kg이며 생산수율은 평균 68%로 모델 시험결과와 동일하게 나타났다. 생산된 폐비닐의 겔을 이용하여 맹인용 점자블록 및 상수도 계량기 보호통을 생산하였다.

3) 시스템에 대한 경제성 평가 결과 폐비닐 1톤의 처리에 소요되는 비용 135,556원에 대하여 맹인용 점자블록 1개의 판매단가 10,000원으로 산정할 때 톤당 순이익은 584,444원으로 산정되어 수익성은 양호한 것으로 확인되었다.

4) 시스템에서 배출되는 최종 배가스에 대한 다이옥신의 측정결과 사이클론의 전단에서 1.11ng-Teq/Sm³, 연돌에서 1.66ng-Teq/Sm³로 검출되어 환경기준치를 충분히 만족하였으며, CO, NO_x의 농도도 환경기준치를 만족하여 시스템의 활용 및 보급에 문제가 없음을 확인하였다.

5) 폐비닐 재활용 제품에 대하여 실험용 생체를 이용한 간독성 및 독성 분석 등의 유해성 평가와 잔류농약 분석 결과 어떠한 유해독성도 나타나지 않은 것으로 판명되어 폐비닐 재생품의 상품화에 고무적인 결과를 제공하였다.

2. 활용에 대한 건의

본 개발 시스템은 상용급 수준으로 개발되어 폐비닐 처리를 위한 활용과 시스템의 보급이 즉시 가능하다. 따라서, 현재 한국환경자원공사에서 수거된 재고량의 무상 제공 등의 방법을 통한 활용도의 향상과 폐비닐 집하장과 지자체 등 활용처에 보급할 수 있도록 관련 규정의 정비와 지속적인 상용화 및 운전자금의 지원이 이루어져야 할 것이다.

SUMMARY

I. Title

Development of Recycling System of the Dry Process for Waste Mulching Vinyl.

II. Purpose and Importance

Produced amount of waste mulching vinyl is estimated about 261,000 ton but only 59% is collected in Korea 2004. Waste vinyl left in the ground cause environmental pollution and reduction of agricultural productivity. The major cause of leaving of waste mulching vinyl in the ground is that there is no technology of inexpensive recycling for it. The wet-type technology using water for cleaning has high treatment cost, so it could not be supplied broadly.

The purpose of present research is development of dry-type recycling system for waste mulching vinyl that has no washing process using water. The organic materials contained in soil can be pyrolyzed and changed to char and other inorganic materials can be used as aggregates by grinded to homogeneous small particles. This aggregates increase strength of recycling products made from waste mulching vinyls. The gel contains the grinded soils can make great products of water-service protector, blocks for blind persons, etc.

Waste mulching vinyls can be treated easily treated and recycled by commercialized dry-type recycling system, so development of the dry-type recycling system is urgent task.

III. Contents and Scope

1. Development of recycling system for waste mulching vinyl

1) Dry-type application technology for crushed waste vinyl;

The purpose of present research is development of dry-type recycling system for crushed waste vinyls that allows 20wt% of the foreign substances.

2) Development of technology of pyrolysis, melting, and extrusion press of waste vinyl;

The key technology of recycling system for waste mulching vinyls is grinding and pyrolysis. The most part of recent waste mulching vinyl is polyethylene of thermoplastic material, so it can be easily converted to gel and small amount of black char. by heating. In the present research, the optimum operation condition is searched and applied to design, construction, and operation of recycling system.

3) Design, construction, and installation of 0.5ton/hr recycling system for waste vinyl;

Dry-type recycling system having twin screw made by Al-Cr-Mo alloy steel is designed, constructed, and installed in participated company. 1st developed system is electric heating type and is approved to combustion type using waste heat of burning of combustible gas produced in pyrolysis process.

2. Analyzing and evaluation of recycling system

1) Test and normal operation;

Analyzing and evaluation of performance of completed system are accomplished, and then the system is complemented. The performances as capacity, and yield etc. are identified through normal operation.

2) Analyzing of dioxin concentration;

Dioxin concentration that can be produced in treating process of waste vinyl is analyzed and evaluated and the safety of system is verified.

3) Evaluation of harmfulness

An important factor for production of recycling goods from waste vinyl is safety for human body and environment. In the present research, the existence and non-existence are confirmed by evaluation of harmfulness for recycling products.

4) Evaluation of economical efficiency

Planned target of treatment cost is lower than 100,000Won/ton. In the present research, reduction of treatment cost and selling of recycling products attempt the maximization of economical efficiency. Planned target of treatment cost is lower than 100,000Won/ton.

IV. Results and Recommendation

1. Results

1) Analyzed results of waste vinyl show averaged contents of vinyl are 56.00%, water contents are 25.66%, and other incombustible materials are 20.93%. Optimum operation temperature is estimated 250°C by equilibrium estimation and experiments. The characteristic of production is good at higher revolution of screw. The averaged yield is 68% for wet waste vinyl, and higher than 88% for dried waste vinyl

2) Electric heating type 500kg/hr recycling system is designed and constructed, then wide usable approved combustion type system is completed. The operation results show capacity of system is 506.3kg/hr,

and averaged yield is 68% as same as results of model test. Recycling products of water service protector and blocks for blind persons is made from produced gel.

3) Evaluation results of economical efficiency of system show the cost is 135,556 Won/ton of waste vinyl, and net profit by selling of blocks is 584,444 Won/ton. It shows good economical efficiency of the developed recycling system.

4) Measured results of dioxin concentration show 1.11ng-Teq/Sm^3 at inlet of cyclone, and 1.66ng-Teq/Sm^3 at stack, so they are profitable in environmental restriction. The exhaust concentrations of CO and NO_x profitable in environmental restriction, so it is confirmed developed system has no problem in supply and application.

5) Evaluation of harmfulness for recycling products show no any other toxic symptoms, so commercialization of them is encouraged.

2. Recommendation for application

Developed recycling system can be immediately commercialized, so the collected waste vinyl stocked in many place in Korea and funds for commercialization and operation should be offered continuously.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	15
Section 1. Purpose and importance	15
1. Technical aspects	15
2. Economical and industrial aspects	17
3. Social and cultural aspects	19
Section 2. Scope and contents	19
1. Development of waste vinyl recycling system	19
2. Analysis and evaluation of system	20
Chapter 2. State of art	22
Chapter 3. Contents and results	24
Section 1. Analysis of waste vinyl	24
Section 2. Equilibrium estimation of pyrolysis reaction	26
1. Estimation for wet waste vinyl	27
2. Estimation for dried waste vinyl	32
3. Estimation with water contents	36
Section 3. Experiments of pyrolysis and melting	41
1. Experiments of pyrolysis and melting	41
2. Experiments for wet waste vinyl	45
3. Experiments for dried waste vinyl	52
4. Experiments with water contents	58
Section 4. Simulation of system	60
1. Method of simulation	61
2. Results	62
3. Summary of simulation results	65
Section 5. Analysis of pyrolysis gas and combustion design	69
1. Characteristics of combustion	69

2. Optimum condition of combustion	82
Section 6. Design/construction/installation of system and production	94
1. Design of system	94
2. Construction and installation of system	103
3. Production of recycling products	116
Section 7. evaluation of system	121
1. Analysis of dioxin	121
2. Analysis of exhaust gas	137
3. Yield of production and evaluation of economical efficiency	139
Section 8. Analysis of composition and harmfulness of products	141
1. Method of analysis	141
2. Results of analysis	154
Section 9. Conclusions	180
Chapter 4. Rate of achievement and contribution for related fields	182
Section 1. Rate of achievement	182
1. Development of waste vinyl recycling system	182
2. Analysis and evaluation of system	183
Section 2. Rate of contribution for related fields	184
Chapter 5. Application plan of results	186
Chapter 6. References	187

목 차

제1장 연구개발의 개요	15
제1절 연구의 목적 및 필요성	15
1. 기술적 측면	15
2. 경제·산업적 측면	17
3. 사회·문화적 측면	19
제2절 연구의 내용 및 범위	19
1. 폐비닐 재활용시스템 개발	19
2. 폐비닐 재활용시스템 분석 및 평가	20
제2장 국내외 기술 개발 현황	22
제3장 연구개발 수행 내용 및 결과	24
제1절 농업용 폐비닐의 분석	24
제2절 열분해 반응의 평형계산	26
1. 건조 전 폐비닐에 대한 평형계산	27
2. 건조 후 폐비닐에 대한 평형계산	32
3. 수분 함유율의 변화에 따른 평형계산	36
제3절 열분해 용융 압출 실험	41
1. 열분해 용융 압출 실험	41
2. 건조 전의 폐비닐에 대한 실험	45
3. 건조 후의 폐비닐에 대한 실험	52
4. 수분 함유율의 변화 실험	58
제4절 열분해 용융 압출장치의 시물레이션	60
1. 수치해석 방법	61
2. 해석 결과	62
3. 시물레이션 결과 요약	65
제5절 열분해가스 분석 및 연소 설계	69
1. 연소특성 분석	69

2. 연소 최적화 조건	82
제6절 건식 폐비닐 열분해 재활용시스템 설계/제작/설치 및 제품생산	94
1. 시스템 설계	94
2. 시스템 제작 및 설치	103
3. 재활용 제품의 생산	116
제7절 시작품의 성능시험	121
1. 다이옥신의 측정 분석	121
2. 온도 및 배가스 분석	137
3. 생산수율 및 경제성 평가	139
제8절 파생물질의 조성 분석 및 유해성 분석	141
1. 분석 방법	141
2. 분석 결과	154
제9절 결론	180
제4장 목표 달성도 및 관련분야에의 기여도	182
제1절 목표 달성도	182
1. 폐비닐 재활용시스템 개발	182
2. 폐비닐 재활용시스템 분석 및 평가	183
제2절 관련분야에의 기여도	184
제5장 연구개발 결과의 활용 계획	186
제6장 참고 문헌	187

제 1 장 연구 개발의 개요

제1절 연구의 목적 및 필요성

1. 기술적 측면

농촌의 들판에는 어느 곳을 보아도 파묻혀 있는 폐비닐을 쉽게 발견할 수 있다. 이 비닐류는 토양을 황폐화시켜 농업생산성을 크게 저하시키는 요인이 되고 있다. 현재 이 폐비닐은 수거가 원활하게 이루어지지 못하고 있다. 이는 기술적으로 수거된 폐비닐은 쉽게 재활용하지 못하기 때문이다. 수거된 농업용 폐비닐, 특히 멀칭용의 경우에는 거의 50%가 흙 등의 이물질로서 이의 재활용을 위해서 현재 사용되고 있는 공정은 이물질을 제거해야 하는 습식 공정이다. 그러나, 비닐에 묻은 흙 등은 세정하더라도 잘 이탈이 되지 않으므로 인하여 Fig. 1-1-1에서 보는 바와 같이 3차의 세정 단계를 거치고 있다. 이 과정에서 사용되는 물 및 이와 관련한 기기들로 인하여 공정이 복잡해지고 처리단가가

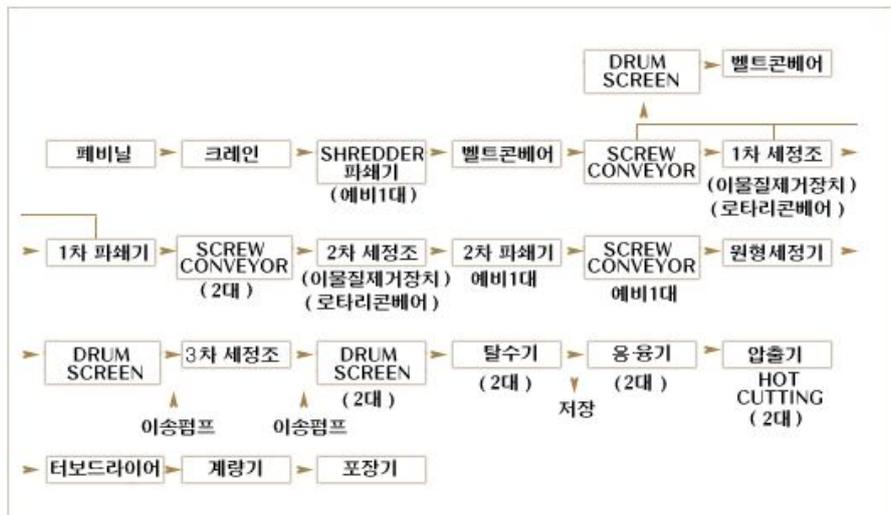


Fig. 1-1-1. Waste vinyl recycling system of the wet process

*한국환경자원공사 자료

상승하게 되는 것이다.

본 연구의 목적은 폐비닐의 세정 과정을 없애고 파쇄과정에서 자연 이탈되는 이물질(이물질)을 제외한 최대 20% 정도의 표면부착 불연성 이물질(이물질)을 그대로 허용하면서 이를 열분해 용융하여 재활용할 수 있는 시스템을 상용화하는 것이다. 즉, 여기서는 열분해와 동시에 이 같은 불연성 이물질들을 아주 작은 입자로 미분쇄하여 겔(gel) 상태로 용융된 원료물질 속으로 완전히 균일하게 혼합되어 들어가게 하여 일종의 골재나 결합재로 활용하는 것이다. 이렇게 하면 순수 폐비닐의 용융물만으로 성형하는 제품보다 강도면에서 훨씬 우수한 특성을 가지게 된다. 이 혼합 용융물은 상수도 계량기 보호통이나, 하수관, 맹인용 점자보도블록과 같은 지중 매설 제품으로는 전혀 문제가 없는 제품을 만들 수 있다.

본 연구에서 개발하고자 하는 폐비닐 재활용 시스템의 예상 공정도는 다음의 Fig. 1-1-2의 예와 같다. 흙과 같은 이물질이 포함된 폐비닐은 파쇄기에서 파쇄하며 이 과정에서 자연 이탈되는 이물질만 제거한 후에 본 시스템의 핵심 부분인 열분해 용융 압출기로 투입된다. 열분해 용융 압출기는 폐비닐을 200~300℃의 온도에서 열분해함과 동시에 겔 상태로 용융시킨다. 대부분의 폐비닐과 이물질 중의 유기물은 열분해과정에서 상당부분이 탄화물과 저분자로 전환되게 되므로 용융 혼합물은 검은 색을 띠게 된다. 참고로, 이보다 높은 온도인 400~500℃에서 열분해하게 되면 다량의 타르와 오일이 생성되게 되며, 700℃ 이상에서는 대부분이 가스화되어 겔 상태의 용융원료로 만들 수가 없게 된다.

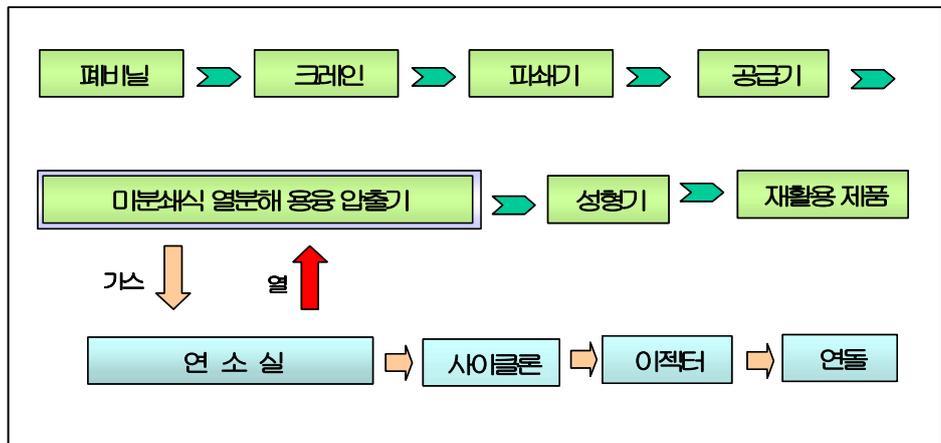


Fig. 1-1-2. Example of waste vinyl recycling system of the dry process

즉, 본 장치에서 열분해 과정은 성상이 불균질한 폐비닐이나 폐플라스틱 및 이물질 등이 혼합되어 있는 유기물들을 균질한 (homogeneous) 성상의 원료물질로 바꾸어주고 동시에 유리된 탄소성분을 이용하여 균질한 흑색 색소를 공급해 주는 역할을 하는 것이다.

본 용융 압출기는 경질 합금으로 된 2개의 스크류와 실린더로 구성된 압출기의 형태를 취하며, 실린더 주변을 가열하여 열분해에 필요한 열원을 공급함과 동시에 폐비닐을 용융시키고, 흡과 돌 같은 무기성 이물질들을 미세하게 분쇄시켜서 용융물 내에 균일하게 분포시키는 역할을 한다. 즉, 폐비닐을 세정하지 않더라도 원료로써 이용이 가능한 상태로 재생시켜 주는 것이다. 이 과정에서 열분해 부산물인 가연성의 가스가 발생하게 된다. 이 가스는 고온으로 연소시킨 후에 다시 폐열을 회수하여 열분해장치에 공급함으로써 열분해 열원으로 사용할 수 있게 된다. 즉 폐열을 이용하여 폐비닐을 열분해 용융시킴으로써 연료나 전력 등의 동력사용량을 저감할 수 있는 것이다. 본 연구에서는 이 폐열 이용 방식을 적용하고자 한다.

이와 같은 농업용 폐비닐의 건식 처리 방식이 상용화되게 되면 국내에서 발생하는 폐비닐의 처리공정에서 상당부분을 기술적으로 해결해 줄 수 있게 되므로 폐비닐 중 50% 가까이 (2001년 기준)가 매립이나 소각 등의 부적절한 방법으로 처리되는 현실을 감안하면 본 기술의 실용화는 매우 시급한 과제라 할 것이다.

2. 경제·산업적 측면

폐비닐의 발생량과 수거량 추이를 나타낸 Fig. 1-1-3의 도표에서 볼 수 있듯이 발생량 대비 수거량은 점점 증가하고는 있으나, 예년에 비해 가장 높았던 2000년이 최대로 66% 수준이다. 이 때의 수거량이 64,673톤이었으나, 실제 수거량의 30% 가량은 흙 등의 이물질로 실제 수거량은 45,000톤으로 추정되고 있다. 1999년에 폐비닐 수거보상제도가 폐지된 영향을 직접적으로 받은 2001년에는 전국에서 발생한 농업용 폐비닐은 모두 238,000톤이며 이 중 51%인 121,000톤만이 수거돼 적정 처리된 반면 나머지 49%인 117,000톤은 불법 소각 또는 매립됐거나 방치되고 있다. 즉, 농업용 폐비닐의 절반 정도가 들판에 그

대로 버려지는 것이다. 토양중에 매립된 폐비닐은 수분과 공기의 유통 및 유용한 미생물의 번식을 저해하여 토양을 더욱 황폐화시켜 농업 생산성을 떨어뜨리게 된다.

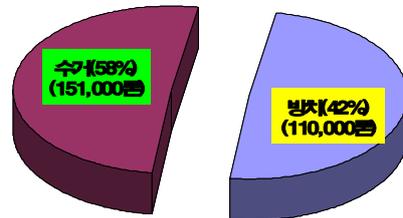
또한, 폐비닐의 발생량에 비해 처리시설이 턱없이 부족한 것도 시급히 해결돼야 할 과제로 지적되고 있다. 지금까지 수거된 농업용 폐비닐 가운데 적정 처리되지 못하고 있는 재고량이 328,000톤에 이르며 한국환경자원공사가 확보하고 있는 폐비닐의 처리능력은 2002년 폐비닐 수거목표량(128,000톤)의 25%에 불과한 실정이다. Fig. 1-1-4에서 보는 바와 같이 2004년에도 총발생량은 지속적으로 증가하여 261,000톤 중에서 59%인 151,000톤만이 수거될 것으로 예상된다.

특히, 수거된 폐비닐도 재생도 현재의 습식 처리방법으로는 폐비닐 1t에 재생 처리 비용이 20만원선에 달하여 적자 운영되고 있다. 그나마 청주, 안동, 담양, 시화 등 전국 4개 처리장의 처리 용량은 연간 21,000t에 불과하다. 이 때문에 매년 20,000~30,000t의 폐비닐이 재생공사의 야적장에 쌓이고 있다. (*자료 인용-한국환경자원공사) 환경부에서도 전북 전주에 폐비닐 처리공장 건립 계획을 수립했으나, 수익성 문제로 취소한 바 있다.

이와 같은 현실에 비추어, 보다 경제적이고 직간접적인 과금효과가 큰 건식 폐비닐 처리장치의 상용화 개발은 더 이상 늦추어져서는 안되며, 특히, 재생현



Fig. 1-1-3 Trend of production and collection amount



2004년 총발생량: 261,000톤

Fig. 1-1-4 production and collection amount in 2004

장에서 제품생산을 동시에 수행하여 재생원료의 판로 때문에 이중고를 겪는 현상을 시급히 개선해야 할 것이다.

본 연구에서 개발된 폐비닐 열분해 용융 압출장치는 바로 생산공정과 직결되어 현장에서 상수도 계량기 보호통, 맹인용 점자블록 등으로 제품화될 수 있는 장점을 가진다.

3. 사회·문화적 측면

전국 농촌마다 농사에 쓰고난 뒤 버려진 폐비닐 쓰레기 문제가 심각한 사회적 문제로 대두되고 있는 현실이다. 3~4년 전까지만 해도 폐비닐 수거에 보조금이 지급됐고, 한국환경자원공사에서도 적극적으로 수거해갔으나 요즘은 보조금도 없어졌고 수거도 제때 이루어지지 않아 도처에 폐비닐이 넘쳐 흐르고 있다. 또한, 여름철 폭풍이나 겨울철의 폭설때에는 한꺼번에 대량으로 비닐하우스용의 폐비닐이 배출되기도 한다. 대략적으로 추산하여도 연간 40,000t 가량의 폐비닐이 그대로 땅 속에 파묻히고 있는 것이다.

토양에 방치된 폐비닐은 거의 분해가 되지 않으며, 수분과 공기의 유통을 차단하고 토양 내 미생물들의 호흡을 막아 토양을 더욱 황폐화시키게 된다. 불법적인 소각 때는 산불의 위험에다 다이옥신, 염소 및 염화수소가스 등을 배출해 대기오염을 유발시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.

현재 대부분의 농가에서는 본격적인 농사철에 접어들 때까지 지난해 밭에 갈아 놓았던 비닐들을 제거하지 않고 있다. 재활용품 수거 업무를 맡고 있는 한국환경자원공사도 폐비닐 수거에는 소극적인 실정이다. 고철이나 유리병 등 다른 재활용품과는 달리 재활용의 수익성이 없기 때문이다.

따라서, 보다 수익성을 가지는 건식 폐비닐 재생장치의 개발은 사회적 측면에서도 중요한 의미를 가진다.

제2절 연구의 내용 및 범위

1. 폐비닐 재활용시스템 개발

1) 파쇄 폐비닐 건식 이용기술 개발

본 연구에서는 폐비닐을 세정하지 않고 표면에 부착된 흙 등의 이물질을 중량대비 최대 20%까지 허용하면서 이들을 미분쇄하여 재활용품의 강도를 보강할 수 있는 골재 또는 결합재로 작용하도록 할 것이므로 파쇄과정에서 자연이탈되는 다소 큰 조대 이물질만을 제거하도록 한다. 따라서, 파쇄된 폐비닐을 건식으로 이용하는 기술의 개발을 본 연구의 목표로 하였다.

2) 폐비닐 열분해 용융 압출기술 개발

개발 대상인 폐비닐 재활용장치의 핵심기술은 이물질의 미분쇄와 열분해기술이다. 최근에 사용되는 농업용 폐비닐은 거의 전부가 PE계의 비닐이므로 열가소성이다. 따라서, 열을 가하면 성형성이 좋은 겔(gel)상태로 된다. 이 과정에서 산소를 공급하지 않으면 열분해되어 휘발성 물질의 일부가 가스나 오일상으로 배출되고 일부는 탄화물로 유리된다. 검은 색소를 띄게 되는 것이 바로 이 탄화물로 인한 것이다.

본 연구에서는 재활용 성형품의 품질이 가장 우수한 열분해 온도 등 최적의 운전 조건을 평형계산 및 시뮬레이션과 실험을 통해 도출함으로써 열분해 용융 압출장치의 설계 제작 및 운전에 적용하고자 하였다.

3) 0.5ton/hr급 폐비닐 재활용 시스템 시제품 설계/제작 및 설치

상기 열분해 용융 압출기술을 적용하여 2중 스크류형의 이물질을 미분쇄하는 열분해 용융 압출장치를 설계 제작하여 참여기업에 설치하였다. 개발 시스템은 1차 전열형과 이를 개량한 연소형으로써 폐비닐의 처리과정에서 발생하는 열분해 가스를 연소시켜 열량을 최대한 이용하고 보조연료의 사용량을 최소화하며, CO, NOx 등의 공해물질의 배출을 극소화할 수 있는 연소기를 포함하여 연소과정에서 발생하는 가스를 분석함으로써 공해물질의 발생을 최소화할 수 있는 시스템을 개발하였다.

2. 폐비닐 재활용 시스템 분석 및 평가

1) 시운전 및 정상운전

완성된 시스템의 시운전을 통하여 성능을 분석 평가하고 이를 바탕으로 보완과정을 거친 후 정상운전을 통해 시스템의 처리 용량, 수율 등 전반적인 성능을 확인하였다.

2) 다이옥신 배출 분석

폐비닐의 처리과정에서 발생할 수 있는 맹독성 발암물질인 다이옥신의 농도를 분석 평가하여 시스템의 안전성을 검증하고 환경기준치를 만족할 수 있도록 하여 시스템의 활용 및 보급이 안정적으로 가능하도록 하였다.

3) 유해성 평가

폐비닐을 재활용 제품으로 recycling하기 위해서 가장 중요한 요소의 하나가 재활용 제품과 폐비닐에 잔류할 수 있는 농약성분 등에 의한 인체 유해성에 대한 연구이다. 본 연구에서는 폐비닐 및 재활용 제품의 유해성 평가를 통해 무해성을 확인하고 시스템의 적용 가능성을 확대하였다.

4) 경제성 평가

최초 계획에서 수립된 폐비닐 톤당 처리비용 목표는 10만원 이하이다. 톤당 처리 비용의 저감은 물론, 재활용 제품을 생산 판매함으로써 개발 시스템의 활용성과 경제성을 극대화시키는 것을 목표로 하였다.

제 2 장 국내외 기술 개발 현황

국내에서는 대체로 1988년도부터 폐기물의 열분해 관련 연구가 시작되었다. 현재까지 대표적인 연구현황은 다음의 Table 2-1과 같다. 이 외에도 열분해 관련 연구는 많이 수행되었으며, 그 연구결과도 양과 질면에서 괄목할 만한 성장을 이루고 있다. 그러나, 농업용 폐비닐의 재활용에 대해서는 생각 외로 관련한 연구가 적다. 이는 기술적으로 농업용 폐비닐은 흙 등의 이물질이 다량 함유된 관계로 이를 세정해야 하는 전처리의 문제가 크고, 또한, 폐비닐이 열가소성 수지이기 때문에 가열된 상태에서 용융적화가 심한 관계로 이물질 함유가 없는 순수 원료물질로 전환하기가 어렵기 때문인 것으로 판단된다.

현재 한국환경자원공사에서 수거하여 재생하는 공장은 다음의 Table 2-2에 나타난 바와 같으며 전부가 3차의 세정단계를 가지는 습식공정을 채택하고 있다. 생산품은 플러프(Fluff), 펠렛(Pellet), 그레놀(Granule) 형태의 원료물질이다. 그러나, 앞에서 언급한 바와 같이 현재의 습식 처리방법으로는 폐비닐 1t에 생

Table 2-1 Domestic state of research of pyrolysis

연구명	연구기관 (연구종료시점)	열분해 방식	대상 폐기물
폐기물의 건류가스 연료화 기술 개발	건국대학교 한국건류산업(1989)	부분연소 직접가열	페타이어, 폐합성수지, 폐합성섬유, 폐가죽
폐기물의 재생연료화 기술 개발	국립환경연구원 (1988)	버니어용 간접가열	페타이어, 폐고무튜브, 폐폴리우레탄
고분자폐기물 연속건류소각기술 개발	한국기계연구원 (1992)	부분연소 직접가열	EVA, Textile, 폐합성수지류
폐기물 열분해 반응 연구	한국동력자원연구소 (1991)	가열자켓 간접가열	폐플라스틱류
페타이어 소각장치의 설계 및 제작기술 개발	생산기술연구원 한국기계연구원 (1994)	부분연소 직접가열	페타이어
폐합성수지류 하향건류소각장치 개발	고려소각로 한국기계연구원 (1995)	부분연소 직접가열	폐합성수지류
멀칭폐비닐 건식처리 pilot시험 연구	한국자원재생공사 (2000)	비열분해	멀칭용 폐비닐
폐기물 열분해 용융시스템 개발	고려소각로공업(주) 한국기계연구원 (2001)	부분연소 직접가열	사업장 일반폐기물
열분해를 이용한 폐전선류의 동회수시스템 개발	미창산업(주) 한국기계연구원 (2002)	부분연소 직접가열	폐전선류 (PE,PP,PVC)

Table 2-2 State of waste vinyl recycling factory

구 분	준공 일시	처리능력(톤)	
		시간당	연간
청주공장	'89. 10. 27	1.25	5,000
안동공장	'91. 11. 15	1.25	5,000
담양공장	'93. 9. 11	1.25	5,000
시화공장	'95. 12. 20	1.5	6,000

처리 비용이 2004년 현재 20만원선으로 매우 높으며, 재생원료의 공급가격이 낮아 적자가 발생하고 있는 실정이다. 그나마 청주, 안동, 담양, 시화 등 전국 4개 처리장의 처리 용량은 연간 21,000t에 불과하다.

이 같은 현실에 비추어 처리 공정이 간단하고 비용이 싼 건식 처리 시스템의 도입은 국내의 폐비닐 처리에 전환점을 제공할 수 있을 것으로 판단된다. 국외에도 관련 시설의 보급 필요성이 증대될 것으로 보아 수출의 여건도 매우 좋을 것으로 사료된다.

제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과

제1절 농업용 폐비닐의 분석

본 연구에서는 참여기업인 (주)태화환경에서 한국환경자원공사를 통해 입수한 Fig. 3-1-1에서 보는 바와 같은 농업용 폐비닐을 채취하여 대형 유압 파쇄기를 이용하여 Fig. 3-1-2와 같이 파쇄된 폐비닐을 시료로 하여 이물질과 부착수분의 함량 및 원소분석을 수행하였다. 시료는 각 부분별로 3종을 채취하여 그 결과를 평균하였다.

우선 각 시료의 중량을 측정한 후에, 폐비닐은 오븐에서 강제 건조시킬 경우 그 조성의 변화가 우려되므로 자연통풍이 잘 되는 곳에서 3일간 건조시킨 후에 다시 중량을 측정하여 수분 함유율을 계산하였다. 다시 이 시료는 세척과정을 통해 부착되어 있는 이물질을 완전히 제거한 후 중량을 측정하여 이물질의 함유량을 측정하였다. 이물질이 완전히 제거된 시료는 일부를 채취하여 2mm



Fig. 3-1-1 Waste mulching vinyl (before crushing)



Fig. 3-1-2 Waste mulching vinyl (crushed)

이하의 크기로 잘게 자른 후에 기초과학지원연구원에 C, H, O, N, S의 원소 분석을 의뢰하였다.

원소 분석 결과를 정리하면 Table 3-1-1과 같다. 분석 과정에서 알려진 사항으로는 검은 색의 폐비닐이 흰색의 폐비닐보다 탄소(C)와 수소(H)성분이 많았으며, 전체 시료에서 질소(N)과 황(S)성분은 거의 나타나지 않았다.

이물질을 포함한 상태에서 분석된 수분의 함유율이 평균 25.66%이고, 세척 건조 후 이물질 함유율이 평균 24.67 %로 나타났으므로 건조전의 시료에 대해서 계산된 삼성분 분석의 결과는 다음과 같다.

- 비닐 : 56.00 %
- 수분 : 25.66 %
- 이물질 : 18.34 %

Table 3-1-1. Composition of waste vinyl (after drying)

시료 \ 원소(%)	C	H	O	N	S	기타	계
#1	82.60	11.01	0.428	0.052	0.014	5.896	100.00
#2	78.13	14.44	0.433	-	-	6.997	100.00
#3	82.76	15.83	0.419	-	-	0.991	100.00
평균	81.163	13.760	0.427	0.017	0.005	4.628	100.00

수분과 이물질 함유량을 고려하여 정리하면 Table 3-1-2와 같다. 추후에 수행된 모든 설계 계산은 이 분석 결과를 이용하였다.

Table 3-1-2. Composition of waste vinyl (before drying and cleaning)

구분	C	H	O	N	S	기타	H ₂ O	불연물	계
평균 wt%	45.4513	7.7056	0.2391	0.0095	0.0028	2.5917	25.66	18.34	100.00
wt%/원자량	3.7876	7.7056	0.0149	0.0007	0.0001	-	1.4256	-	12.9345
mol %	29.2830	59.5741	0.1155	0.0053	0.0007	-	11.0214	-	100.0000

※원자량 - C : 12.011 \cong 12, H : 1.00794 \cong 1, O : 15.9994 \cong 16, N : 14.00674 \cong 14, S : 32.068 \cong 32, H₂O : 18

제2절 열분해 반응의 평형 계산

상기 제1절의 분석 결과를 이용하여 폐비닐의 무산소 상태에서 행해지는 열분해 반응이 평형상태에 도달하였을 때에 생성되는 물질들을 계산함으로써 최

적의 반응조건을 예측하는 데에 적용하기 위하여 평형계산에 적합한 Chemkin code를 이용하였다. 물론 평형계산은 주어진 반응 조건에서 무한의 시간이 흘러 완전히 평형상태에 도달한 경우의 생성물을 계산하기 때문에 실제 반응과는 거리가 멀지만, 정성적인 반응의 조건이나 방향은 제시해주기 때문에 어느 운전 조건의 범위가 적정한가는 예측할 수 있다. 즉, 폐비닐에서 생성되는 겔(gel)이 제생 제품을 성형하기에 알맞은 유동성을 유지하며, 적당한 색소를 띄며, 생산 효율을 높이기 위하여 적절히 높은 수율(yield)을 가져야 한다.

본 평형 계산을 통하여 유동성을 예측하기는 어려우나 검은 색소를 공급하는 탄소 생성의 양이나, 가스상의 물질이 많이 나오지 않는 온도 범위는 찾을 수 있다. 즉, 적절한 수율을 가질 수 있는 범위를 예측할 수 있는 것이다. 적절한 온도를 선정하기 위해서는 색소를 Chemkin code를 이용하기 위해서는 대상 폐비닐 구성 원소의 mol%를 알아야 하므로 Table 3-1-2에서 계산한 mol%를 입력하였다.

1. 건조 전 폐비닐에 대한 평형 계산

먼저 건조하지 않고 수분이 부착되어 있는 상태의 폐비닐에 대하여 반응온도를 200℃에서 300℃로 변화시킴에 따라 최종 평형 상태에서 생성되는 물질들의 변화 경향을 계산한 결과를 Fig. 3-2-1에서 Fig.3-2-7에 게재하였다. Fig. 3-2-1에서 보는 바와 같이 반응 온도의 변화에 따른 탄소(C) 및 수소(H)의 생성 경향을 보면 탄소는 온도의 상승에 따라서 물비가 거의 비례적으로 상승하고 있음을 알 수 있다.

이는 온도가 상승함에 따라 수분(H₂O) 등의 물비가 감소하고 있음에 영향을 받는 것으로 판단된다. 따라서, 수분을 보유하고 있는 폐비닐의 경우에는 온도의 상승에 따라서, 탄소가 유리되는 정도가 달라지므로 색상이 온도의 상승에 따라 검은색을 더 많이 띄게 될 것임을 예측할 수 있다. 수소도 온도의 상승에 따라 비례적으로 증가하고 있음을 보여주는데 이는 온도의 상승에 따라, 고분자류의 C-H고리가 끊어지면서 수소가 많이 생성된다는 것을 나타낸다. 수소가스의 생성은 연소기에서 연소시키기에는 유리하지만 너무 많이 생성되게 되면 폐비닐이 겔의 형성보다는 가스화쪽으로 편중되게 되므로 적절한 선에서

더 이상 발생되지 않도록 제어하는 것이 수율의 향상에 유리하다.

이는 다시 Fig. 3-2-2와 Fig. 3-2-3에서 CO와 탄화수소 계열의 가스 즉, C_2H_2 , C_2H_4 의 생성 경향에서도 아주 미미한 생성비이지만 $260^\circ C$ 이상에서 급격하게 증가하는 경향을 보여주고 있다. 즉, 이 온도에서 무한히 반응이 지속되는 경우에 나타나는 생성의 경향이지만, 실제 폐비닐이 열분해 용융 압출장치 내에서 체류하는 동안 부분적으로 이러한 경향이 나타날 수 있으므로 온도 제어의 범위는 $260^\circ C$ 이하가 수율의 유지에 유리할 것임을 판단할 수 있다. 그러나, 그 양이 이 온도 범위에서는 매우 적으므로 실제 C_2 이상의 탄화수소 생성이 미치는 영향은 아주 미미할 것으로 사료된다.

다음 Fig. 3-2-4에서 아주 미소한 양이 나타나는 C_2H_6 , C_3H_8 의 생성 경향은 거의 온도에 비례적임을 알 수 있는데, 실제로 이 경우에서와 같이 $300^\circ C$ 이하로 반응 온도가 낮은 경우에는 탄소수가 많은 고급의 탄화수소가 저급에 비해 상대적으로 많이 나타나는 경향이 있다. 이는 Fig. 3-2-2에서 메탄(CH_4)가 감소하는 경향을 보이는 것과 연결하여 생각할 수 있다. 역시 가스가 많이 생성되는 경우에는 수율 향상에 좋지 않다는 개념으로 판단하여 적절한 온도의 선택이 가능하다.

Fig. 3-2-5에서는 온도의 상승에 따라 CO_2 의 몰비가 증가하고 있으며 질소(N_2)의 몰비는 감소하고 있다. 그러나, 이 둘 모두 공기가 공급되지 않는 상태에서의 열분해 과정이므로 그 비는 극히 미미하여 거의 무시하여도 좋은 정도이다. Fig. 3-2-6에서 수분의 몰비는 온도의 상승에 따라 감소하는 당연한 경향을 보이고 있으며, SO_2 는 폐비닐 중에 함유된 황(S)성분에 기인한 것이나 그 양이 극히 적으므로 중요하게 고려되지 않아도 될 것이나 처리 용량이 커질 경우 배가스의 측정을 통한 분석이 필요할 것이다.

마지막으로 Fig. 3-2-7에서 수소 원자(H)의 몰비는 그 양은 극히 적으나 $270^\circ C$ 이상에서 급격히 증가하는 경향으로 나타나고 있다. 수소 원자는 반응성이 매우 높아 폐비닐의 분해에 적극적으로 개입하게 되므로 필요 이상으로 그 비율이 커지지 않도록 조절하는 것이 좋다. 즉, 이 결과에서도 운전 온도는 $260^\circ C$ 이하로 유지하는 것이 적합하다는 것을 보여주고 있다.

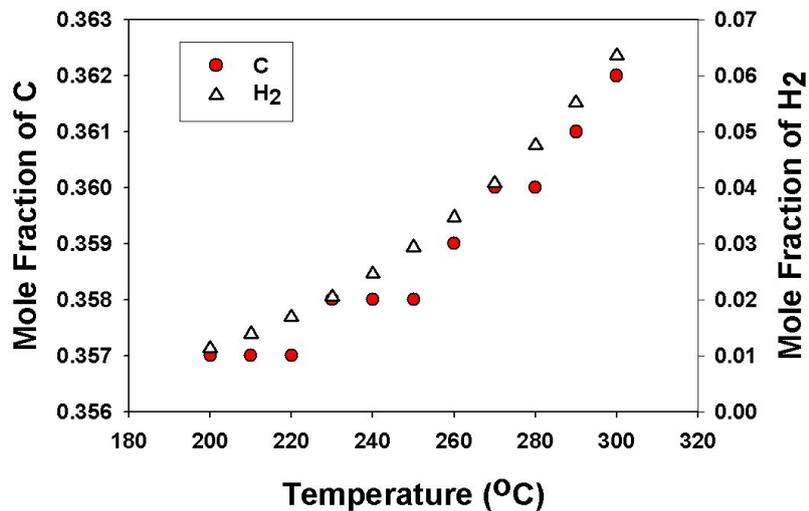


Fig. 3-2-1 Variation of mole fraction of C and H with temperature (before drying)

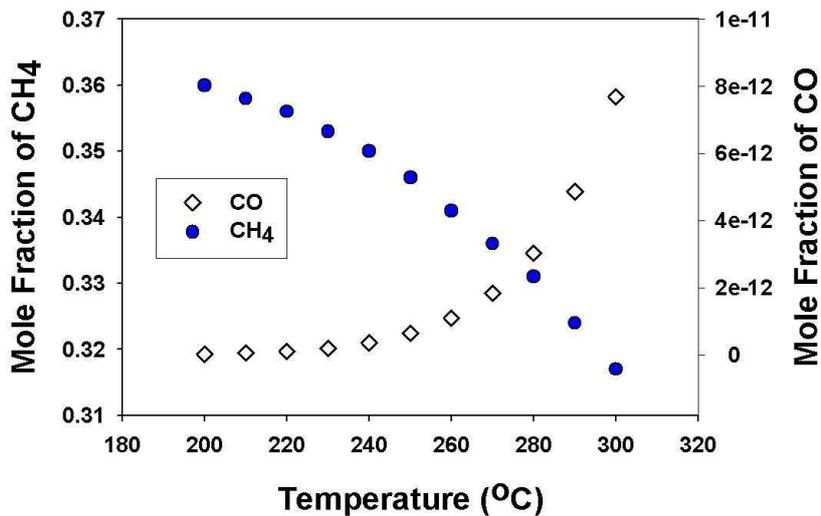


Fig. 3-2-2 Variation of mole fraction of CH₄ and CO with temperature (before drying)

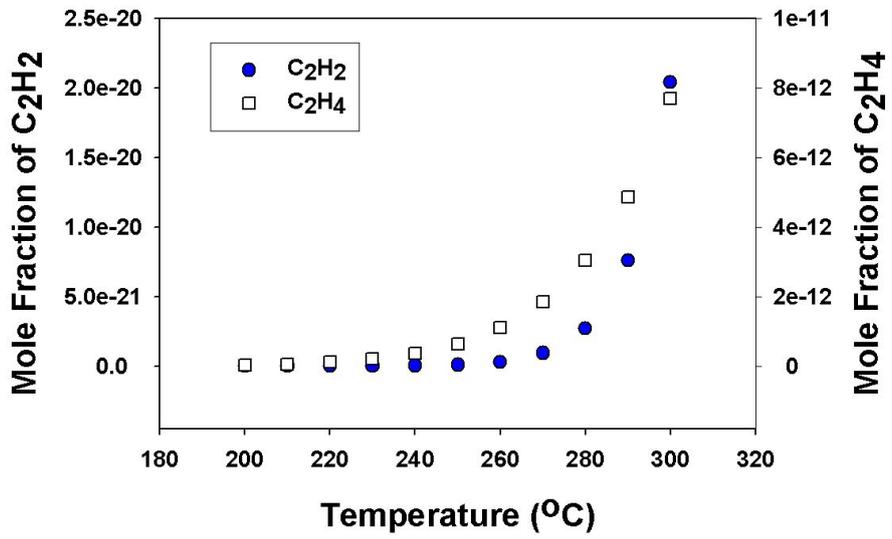


Fig. 3-2-3 Variation of mole fraction of C₂H₂ and C₂H₄ with temperature (before drying)

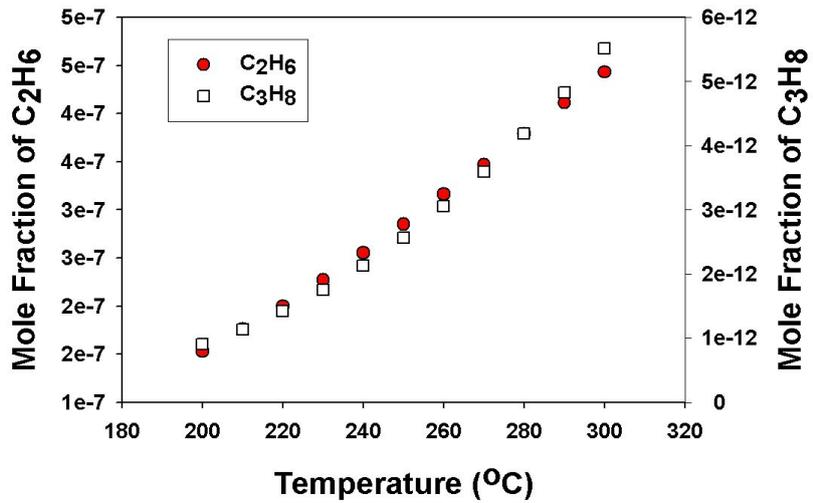


Fig. 3-2-4 Variation of mole fraction of C₂H₆ and C₃H₈ with temperature (before drying)

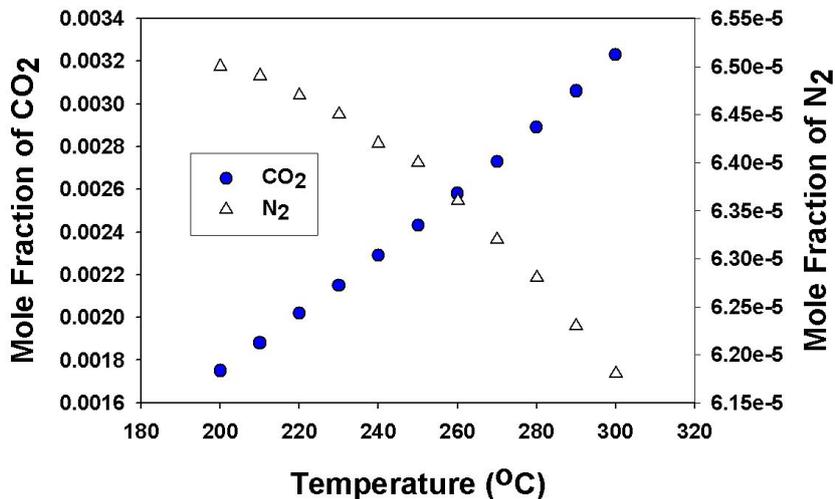


Fig. 3-2-5 Variation of mole fraction of CO₂ and N₂ with temperature (before drying)

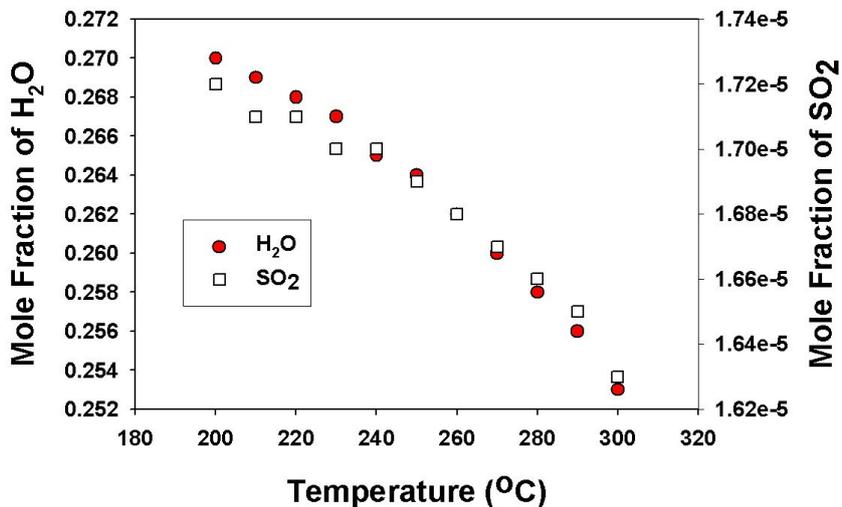


Fig. 3-2-6 Variation of mole fraction of H₂O and SO₂ with temperature (before drying)

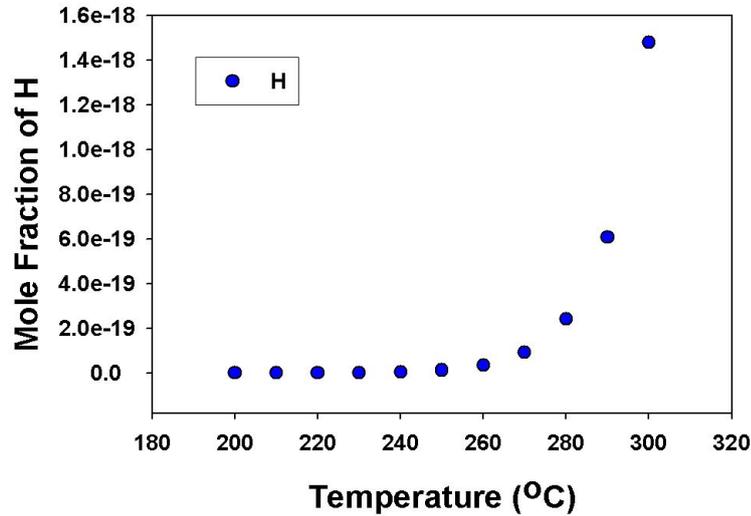


Fig. 3-2-7 Variation of mole fraction of H with temperature (before drying)

2. 건조 후 폐비닐에 대한 평형 계산

다음은 수분을 모두 건조한 폐비닐을 대상으로 평형 계산한 결과를 Fig. 3-2-8 에서부터 Fig. 3-2-14에 게재하였다. Fig. 3-2-8에서 보면 수분이 함유된 폐비닐의 경우와는 달리 탄소(C)의 몰비가 거의 일정하며 온도의 상승에 따라 약간 감소하고 있는 경향을 나타낸다. 즉, 수분이 없는 경우 H₂O의 몰비가 영향을 미치지 않기 때문에 탄소의 몰비가 거의 일정한 것으로 보인다. 따라서, 건조된 폐비닐의 경우에는 검은 색상을 띄게하는 탄소의 몰비가 거의 변화가 없는 것으로 보아 색상의 차이가 눈에 띄게 나타나지 않을 것으로 예측할 수 있다.

다음 CO나 CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈ 등의 탄화수소 계열의 생성 경향은 수분이 있는 경우와 대동소이하다. 마찬가지로 CO₂, N₂, H₂O, SO₂, H 등의 생성 경향도 앞서서의 경우와 크게 달라진 것이 없다. 결과적으로 수분이 함유된 경우와 마찬가지로 운전 온도는 260°C 이하에 위치할 것으로 예측된다.

그러나, 본 평형 계산에서는 반응이 진행되고 있는 겔의 내부에서 수분이 증

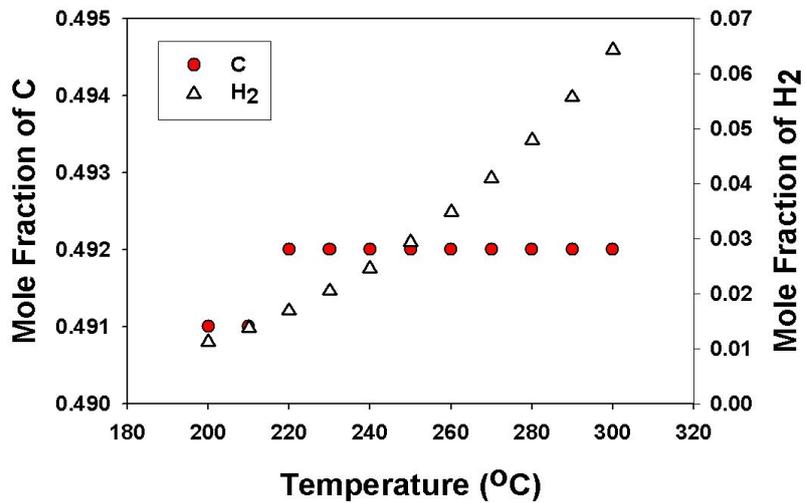


Fig. 3-2-8 Variation of mole fraction of C and H with temperature (after drying)

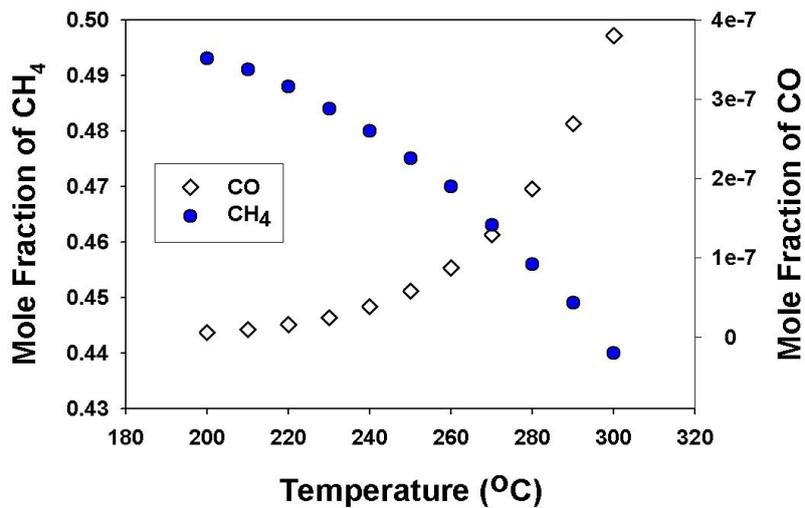


Fig. 3-2-9 Variation of mole fraction of CH₄ and CO with temperature (after drying)

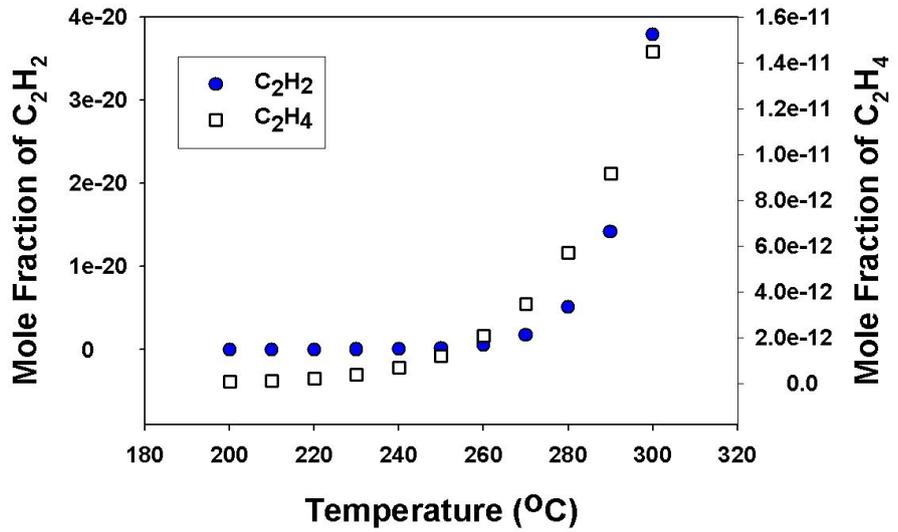


Fig. 3-2-10 Variation of mole fraction of C₂H₂ and C₂H₄ with temperature (after drying)

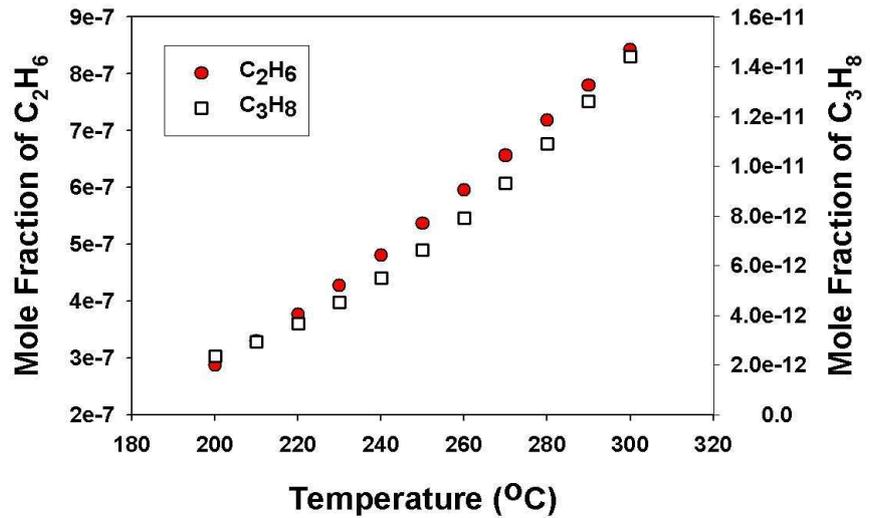


Fig. 3-2-11 Variation of mole fraction of C₂H₆ and C₃H₈ with temperature (after drying)

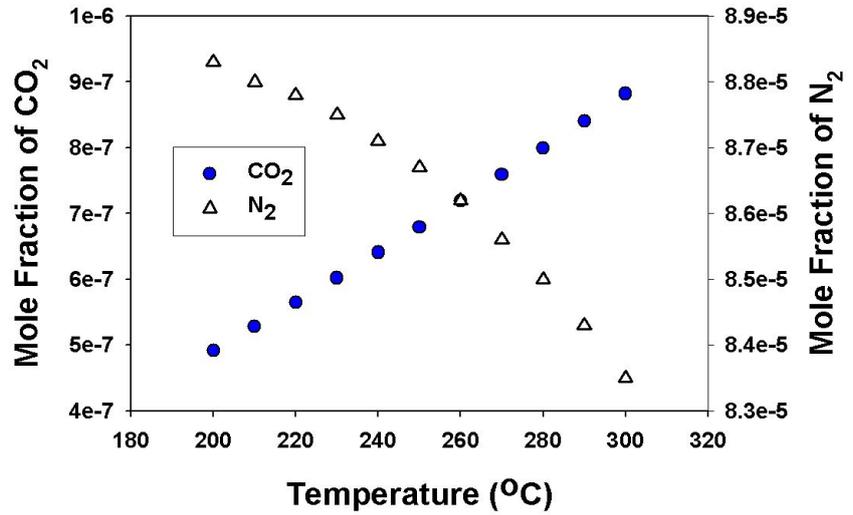


Fig. 3-2-12 Variation of mole fraction of CO₂ and N₂ with temperature (after drying)

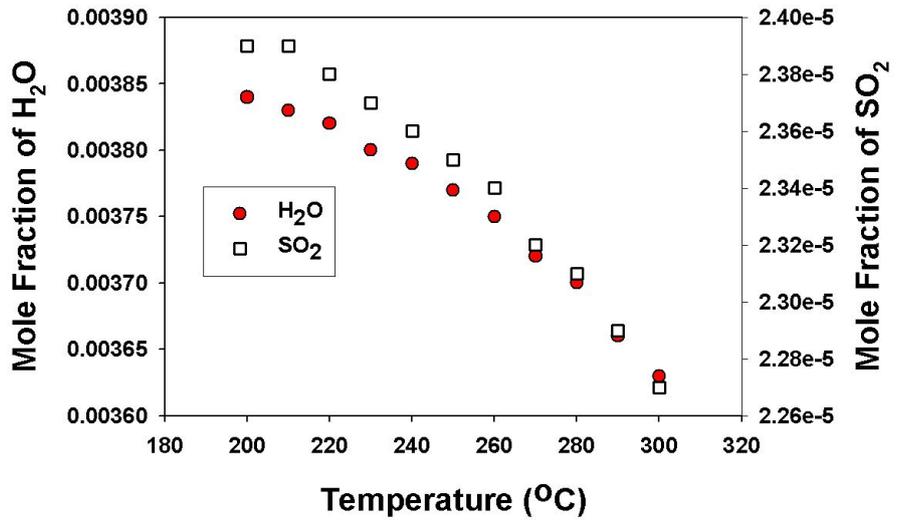


Fig. 3-2-13 Variation of mole fraction of H₂O and SO₂ with temperature (after drying)

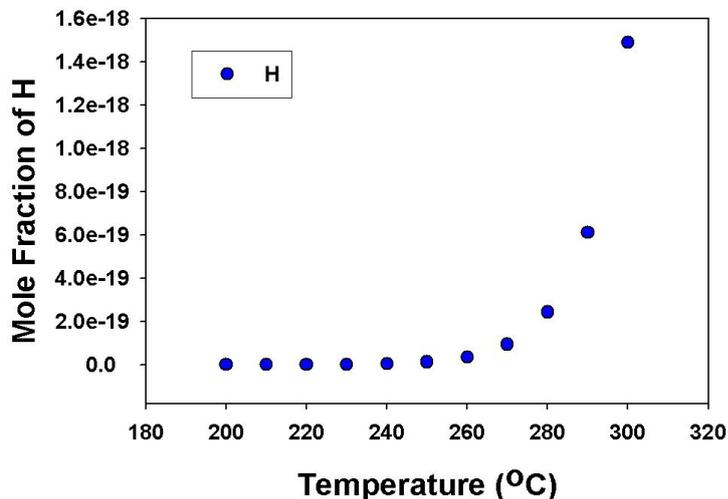


Fig. 3-2-14 Variation of mole fraction of H with temperature (after drying)

발하면서 불안정한 상태의 열분해 반응을 촉진시키는 영향인자를 고려할 수 없고, 또 건조된 페비닐의 경우에 온도에 따라 증가하는 점성이 고려되지 못하므로 기계적인 추가 실험을 통하여 최적의 운전 조건을 설정하여야 한다. 즉, 예상되는 수분의 역할이나 온도에 따른 점성의 변화로 인한 체류시간의 변화 등이 동시에 고려되어야 한다.

3. 수분 함유율의 변화에 따른 평형 계산

여기서는 페비닐에 함유된 수분의 비율을 변화시키면서 평형 계산한 결과를 Fig. 3-2-15에서부터 Fig. 3-2-21에 게재하였다. 여기서 반응 온도는 250°C로 하였다. 먼저 Fig. 3-2-15에서 탄소의 몰비는 수분 함유율의 증가에 따라 역비례하여 감소하고 있다. 이는 역시 앞에서와 마찬가지로 H₂O의 몰비가 증가하면 탄소의 몰비가 감소하는 것으로 이해할 수 있다. 그러나, 이 평형 계산에서는 켈 내에 함유된 수분이 증발하면서 체적이 증가하고 그 잠열이 열분해에 미치는 물리적 영향이 고려되지 못하므로 실제의 현상과는 상당한 차이가 있

을 것으로 사료된다. 즉, 후에 언급되지만 열분해 과정에서 불안정하게 된 분자의 결합의 가열되어 증발한 수분의 물리적 공격에 의하여 열분해가 촉진되어 탄소 성분이 수분 함유율이 높은 경우에 오히려 많이 유리되는 것으로 관찰되었다. 이 그림에서 수소의 몰비는 수분에 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. Fig. 3-2-16에서 메탄(CH_4)는 수분의 증가에 따라 감소하는 경향을 보이며, CO는 증가하나 그 양이 아주 작다. 다음의 Fig. 3-2-17 및 Fig. 3-2-18에서 아주 적은 양이 생성되는 C_2 급 이상의 탄화수소는 모두 수분의 증가에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. 그러나, Fig. 3-2-19에서 CO_2 는 수분 비율의 증가에 따라 증가하고 있다. 산소가 전혀 공급되지 않는 상황임을 감안하면 CO_2 의 증가는 H_2O 중에 함유된 산소의 영향으로 볼 수밖에 없다. Fig. 3-2-20에서 수분율은 당연히 비례하는 경향을 보이며 Fig. 3-2-21에서 H는 수분율에 영향을 받지 않는다.

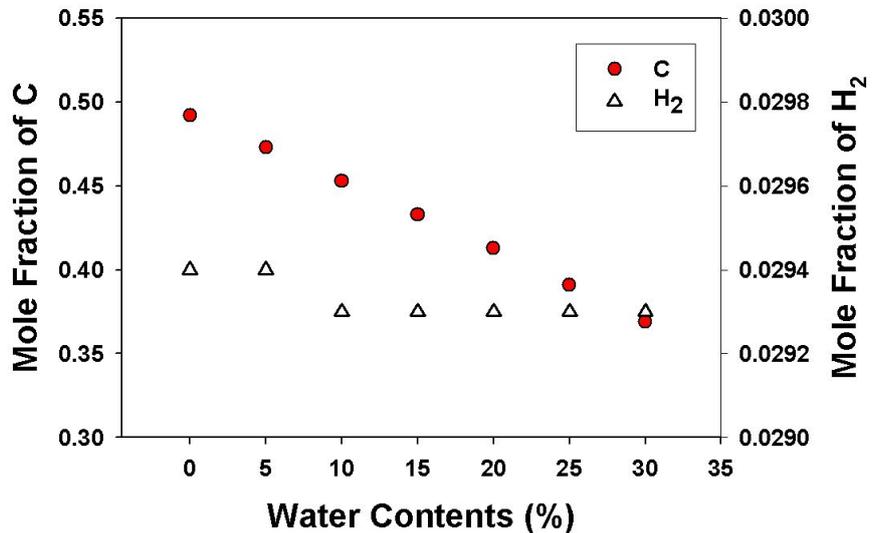


Fig. 3-2-15 Variation of mole fraction of C and H with water contents (reaction temperature: 250°C)

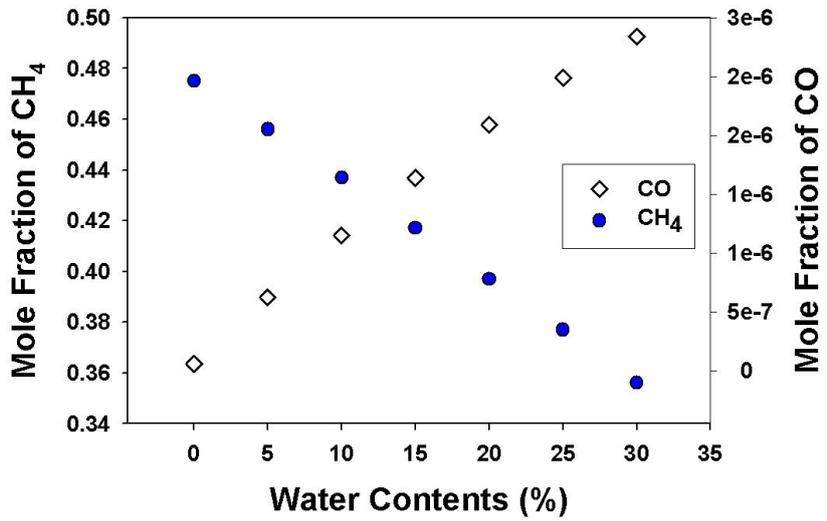


Fig. 3-2-16 Variation of mole fraction of CH₄ and CO with water contents (reaction temperature: 250°C)

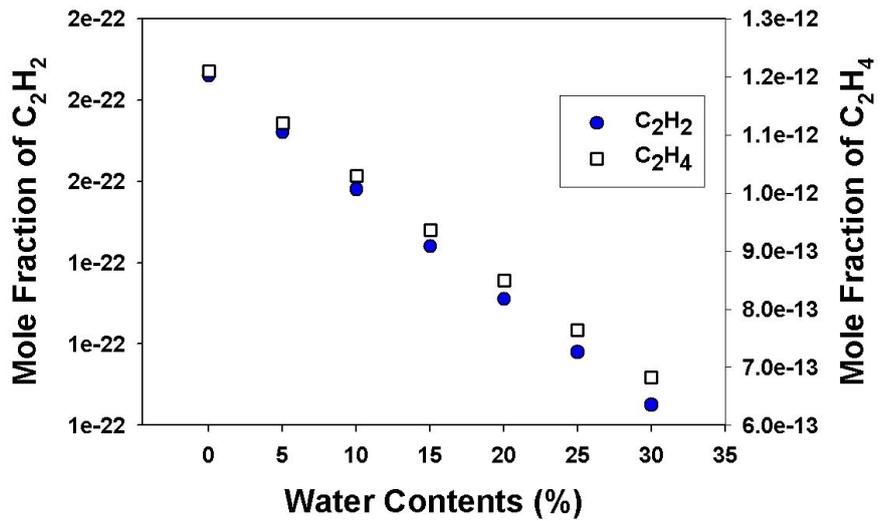


Fig. 3-2-17 Variation of mole fraction of C₂H₂ and C₂H₄ with water contents (reaction temperature: 250°C)

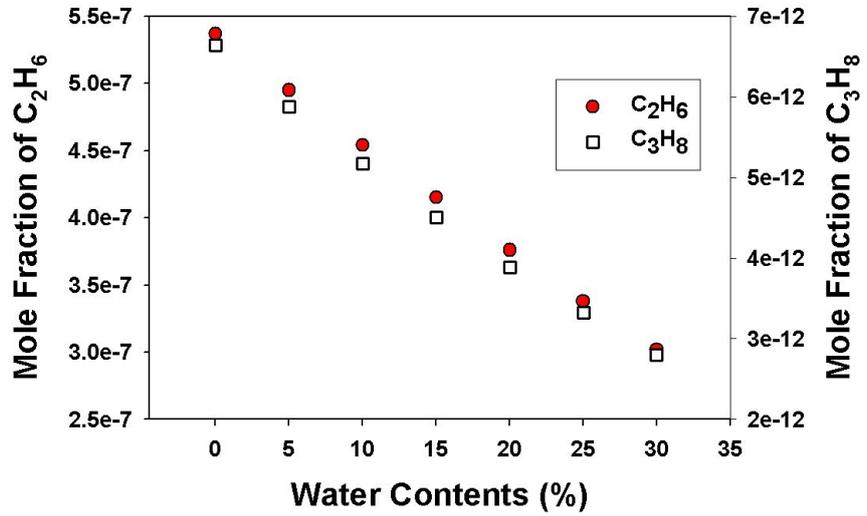


Fig. 3-2-18 Variation of mole fraction of C₂H₆ and C₃H₈ with water contents (reaction temperature: 250°C)

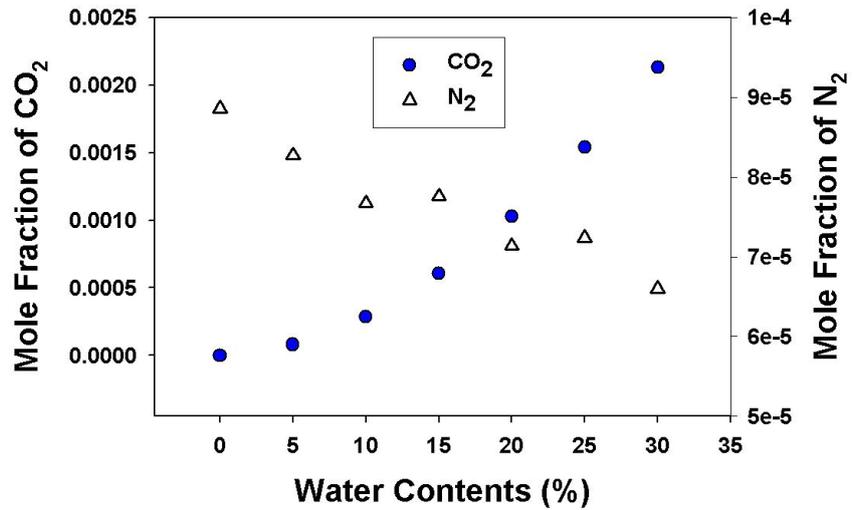


Fig. 3-2-19 Variation of mole fraction of CO₂ and N₂ with water contents (reaction temperature: 250°C)

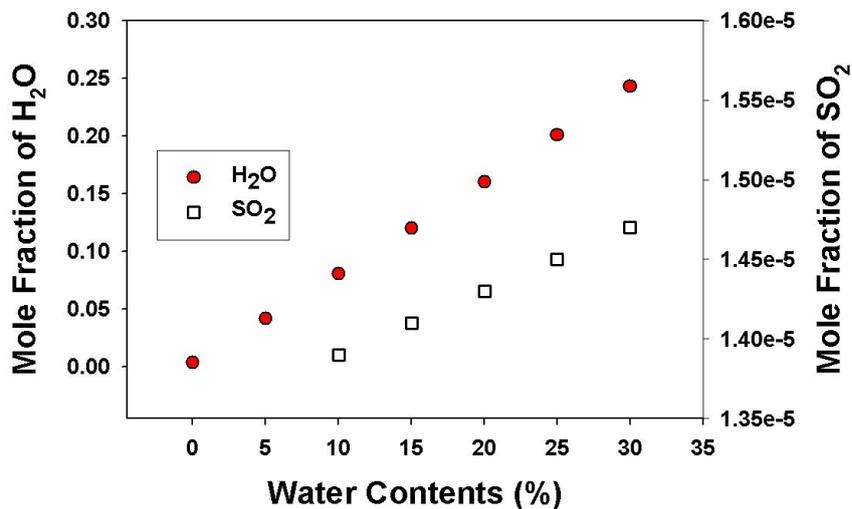


Fig. 3-2-20 Variation of mole fraction of H₂O and SO₂ with water contents (reaction temperature: 250°C)

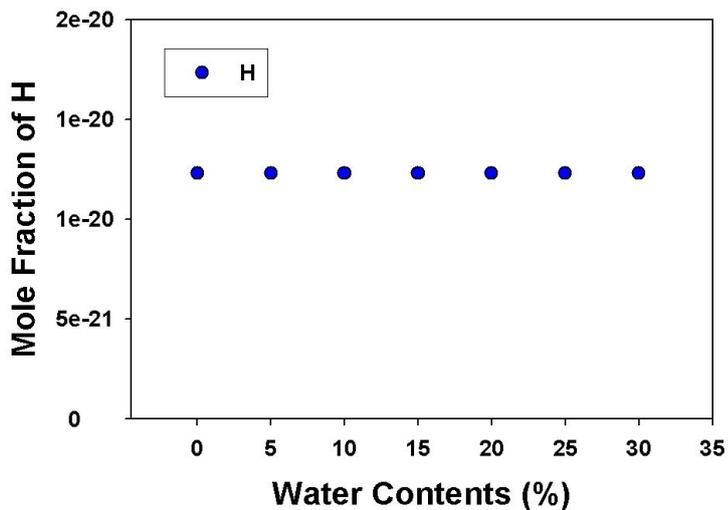


Fig. 3-2-21 Variation of mole fraction of H with water contents (reaction temperature: 250°C)

제3절 열분해 용융 압출 실험

1. 열분해 용융 압출 실험

상기 제2절의 평형 계산 결과와 비교하여 열분해 용융 압출장치의 설계 및 운전 인자를 도출하기 위하여 페비닐을 시간당 최대 약 8kg 정도까지 처리할 수 있는 탁상용(bench-scale) 열분해 용융 압출 실험장치를 설계하여 제작하였다. 스크류의 외경은 60mm이며 산과 골의 폭은 모두 15mm로 하였으며, 산의 깊이는 8mm이므로 스크류의 내경은 44mm이다. 따라서, 1 회전 시 이송가능한 최대 체적은 약 19.6 cm³이 된다. 실험 결과에서 측정된 페비닐로부터 생성된 겔의 평균 밀도는 1.4 g/cm³이므로 1회전 시의 최대 이송량은 27.4 g이 된다. 따라서 5 rpm으로 회전할 경우 1 시간에 최대로 처리할 수 있는 양은 약 8.2 kg이 된다.

그러나, 이와 같이 스크류가 하나 뿐인 경우에는 투입방법에 있어서 자동으로 페비닐이 물려들어가지 못하고 인력으로 압입하여 공급하게 되므로 지속적으로 투입하지 않는 한 페비닐이 스크류의 골 부분에 완전히 차도록 연속 공급하기에는 어려운 점이 많다. 따라서 이 경우 처리할 수 있는 양은 투입 속도에 좌우된다.

연속 공급을 위해서는 페비닐이 자동으로 물려들어가면서 공급될 수 있는 쌍스크류(twin screw)를 사용하는 것이 타당하나 제작비의 문제로 인해 외스크류(single screw)를 이용하여 실험하였다. 실험 결과 이 같은 수동형 투입장치에서도 페비닐의 처리용량과 수율 등 설계에 필요한 제반 자료를 무리없이 도출할 수 있었다.

투입부에서부터 배출구까지의 총 길이는 1520mm이며 실린더의 외경은 240mm이다. 이 실린더는 2kW 용량의 밴드 히터(band heater)로 가열하도록 하였으며 온도는 실린더의 후단부에 매설된 열전대 부분의 온도가 최대 320℃까지 조절할 수 있도록 하였다.

Fig. 3-3-1에서부터 Fig. 3-3-4에 도면과 장치의 사진 및 실험 전경을 나타내었다

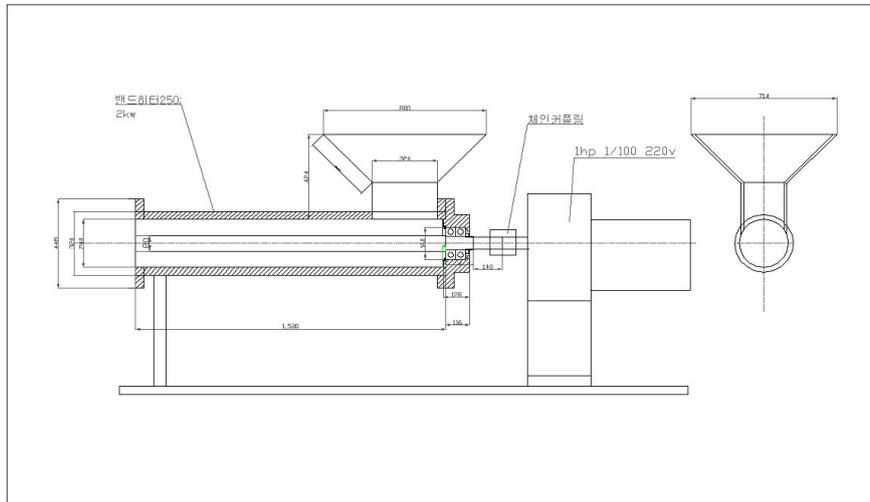


Fig. 3-3-1 Experimental apparatus for waste mulching vinyl

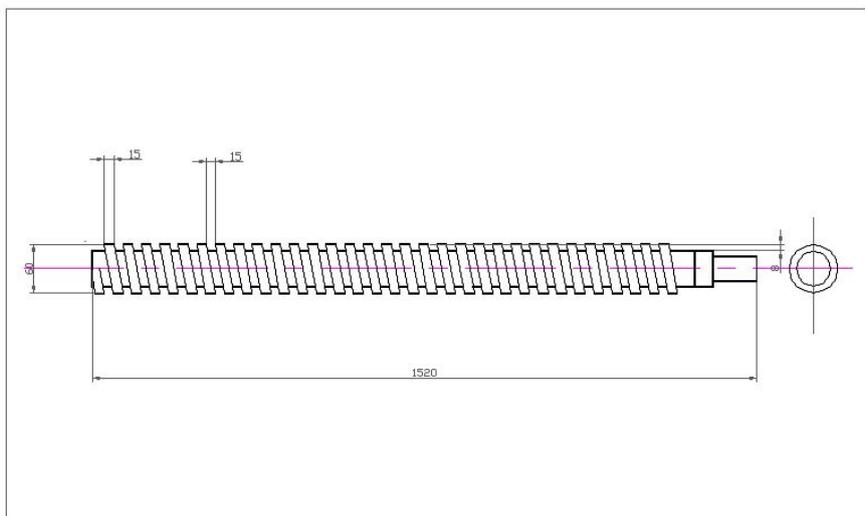


Fig. 3-3-2 Screw of experimental apparatus for waste mulching vinyl



Fig. 3-3-3 Experimental apparatus



Fig. 3-3-4 The whole view of experiment



Fig. 3-3-5 Samples for experiment



Fig. 3-3-6 Discharging gel



Fig. 3-3-7 Gel (water contents : 5, 10, 15, 20, 25% from left)

실험을 위한 폐비닐의 시료는 건조 전의 것과 건조 후의 것을 분류하여 수분이 증발하거나 침투하지 않도록 Fig. 3-3-5에 보는 바와 같이 비닐 백에 보관하여 사용하였다. 실험은 각각의 시료에 대하여 설정 온도를 200℃에서부터 10℃간격으로 300℃까지 변화시키면서 스크류의 회전수 각 5, 10, 15 rpm에서 폐비닐의 체류시간, 히터의 소요전력, 수율을 측정하였다.

Fig. 3-3-7에서는 열분해된 겔이 출구에서 배출되는 형상을 보여주고 있으며, Fig. 3-3-7에는 응고된 겔의 사진을 게재하였다. 이 사진은 후에 설명할 수분 함량의 변화에 따라 배출된 겔이며 좌측에서부터 수분 함유율이 5, 10, 15, 20, 25%로 각 3개의 시료를 보여주고 있다. 사진 상으로는 크게 차이를 볼 수 없으나 수분이 많아질수록 겔의 색상이 더 검은색을 띤다.

2. 건조 전의 폐비닐에 대한 실험

건조하지 않은 상태의 폐비닐을 대상으로 열분해 용융 압출실험한 결과를 체류시간, 소요전력, 수율로 구분하여 Fig. 3-3-8에서부터 Fig. 3-3-16까지에 게재하였다. 체류시간이나 소요 전력은 각각 투입량 및 배출된 겔 양으로 나누

어 단위 값을 표시하여 서로 비교가 가능하도록 하였다.

먼저 5 rpm에서 체류시간을 나타낸 Fig. 3-3-8을 보면 단위 투입량 당의 체류시간은 200℃에서 270℃까지 거의 변화가 없다가 280℃에서부터 다소 증가함을 보인다. 이는 온도의 상승에 따라 수분이 빠르게 증발하고 겔의 점도가 높아지기 때문인 것으로 판단된다.

단위 겔당의 체류시간에서는 수율로 인해 겔의 양이 투입량보다 감소하므로 이 경향이 증폭되어 나타난다. Fig. 3-3-9와 Fig. 3-3-10에서와 같이 회전수를 증가시키면 체류시간은 뚜렷이 감소하는 경향을 나타낸다. 그러나, Fig. 3-3-10에서 온도가 낮은 부분에서는 체류시간의 절대량이 큰 것을 알 수 있는데, 이 경우 회전수가 빨라지면 수분이 함유된 상태에서는 투입부에서 미끄러짐(slip)이 발생하기 때문인 것으로 사료된다. 실제 실험에서 이 경우 투입부에 수분이 많이 응축되어 투입이 잘 되지 않는 현상이 발생하였다. 결론적으로 수분으로 인해 투입 시 미끄러짐(slip)이 발생하지 않는다면 회전수를 증가시키는 것이 체류시간의 감소, 즉 생산량을 높이는데 유리하다는 것을 말해준다. 이 경우 생산되는 겔의 품질은 거의 차이가 없었다.

Fig. 3-3-11에 나타낸 히터의 소요 전력은 단위 투입량에 대해서는 온도대 전반에 걸쳐 거의 변화가 없으나 단위 겔 당에 대해서는 소요 전력이 점차 증가함을 보인다. 이 역시 온도가 높아짐에 따라 점도가 높아져서 체류시간이 증가한 때문으로 판단된다. 그러나, 이 회전수에서 단위 투입량 당의 소요 전력은 가장 작다. 이는 회전수가 낮으므로 투입부에서 미끄러짐이 발생하지 않아 체류시간이 거의 전 온도대에 걸쳐 일정하게 나타난 Fig. 3-3-8의 결과에 비추어 판단할 수 있다. 반면 회전수가 증가하면 운전 온도가 높아지는 경우에 소요전력이 오히려 감소한다. 이는 수분의 빠른 증발로 인하여 투입부에서의 미끄러짐이 감소하기 때문으로 설명할 수 있다.

단위 생산 겔당의 소요 전력의 절대량을 비교하여 보면 낮은 회전수 (5 rpm)에서는 낮은 온도대에서 소요 전력이 작고, 회전수가 높아지면 오히려 높은 온도대에서 소요전력이 작아지는 경향을 보인다. 소요전력의 감소는 체류시간의 감소, 미끄러짐을 발생시킬 수 있는 수분의 함유율에 직접적인 연관이 있으므로 미끄러짐을 방지할 수 있는 구조, 즉, 쌍스크류를 이용한 투입이 유리함을 알 수 있다.

다음 온도에 따른 수율의 변화를 나타낸 Fig. 3-3-14, Fig. 3-3-15, Fig. 3-3-16을 비교하여 보면 회전수 5 rpm에서는 수율의 변화는 그 경향성을 판단하기 어려우며 평균 69.3% 수준이다. 10 rpm에서는 온도의 상승에 따라 수율이 현저하게 감소함을 보이며 평균 68.4%에 거치고 있고, 280℃를 전후하여서는 60% 수준이다. 15 rpm에서도 280℃를 전후하여 수율이 60% 수준이며 평균 68.3%로 10rpm의 경우와 거의 같다. 이는 회전수의 증가로 인한 교반 효과로 증가로 인해 열분해가 촉진된 것으로 설명할 수 있다.

교반 효과의 증가는 온도의 상승에 따른 수분의 빠른 증발과도 관련이 있을 것으로 예측되는데 가열되어 불안정해진 페비닐 분자사이에 팽창한 수증기 분자의 침투가 역시 열분해율을 높이는 것으로 보인다. 온도의 증가에 따른 수율의 감소는 생산 효율의 측면에서 부정적이므로 회전수가 높을 경우 운전 온도는 250℃ 이하로 낮게 설정하는 것이 유리한 것으로 판단된다. 이는 앞의 평형 계산에서 도출한 결과와도 일맥상통한다.

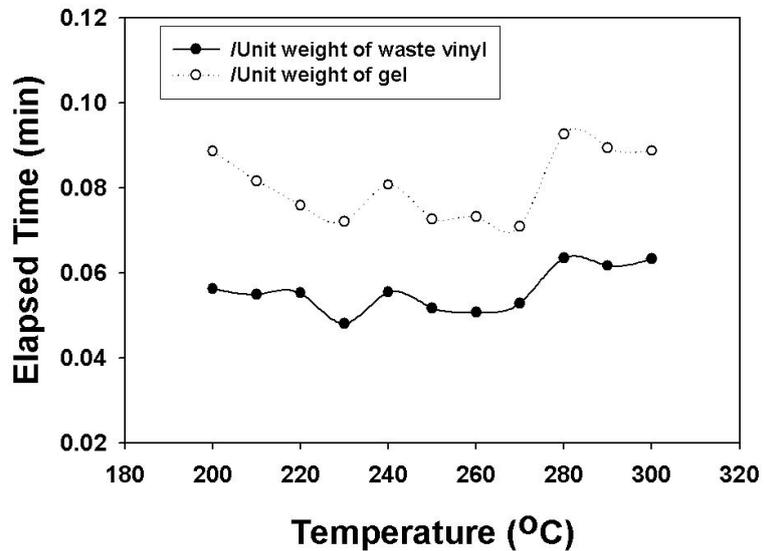


Fig. 3-3-8 Variation of elapsed time with temperature (5 rpm, before drying)

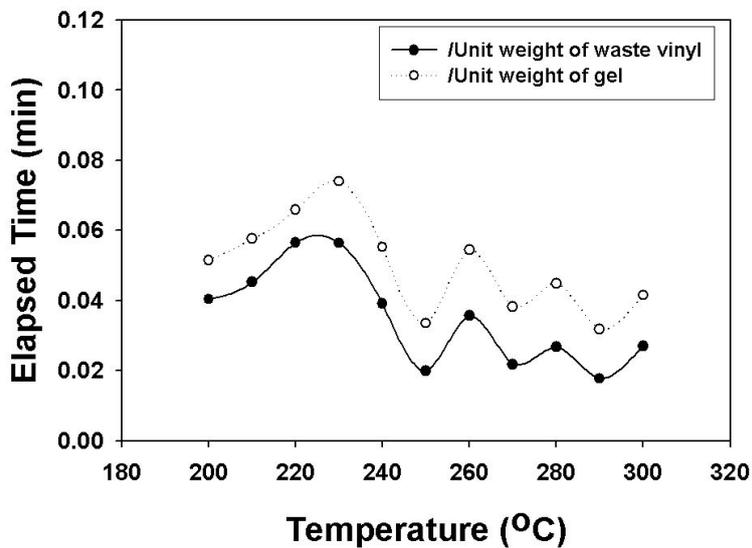


Fig. 3-3-9 Variation of elapsed time with temperature (10 rpm, before drying)

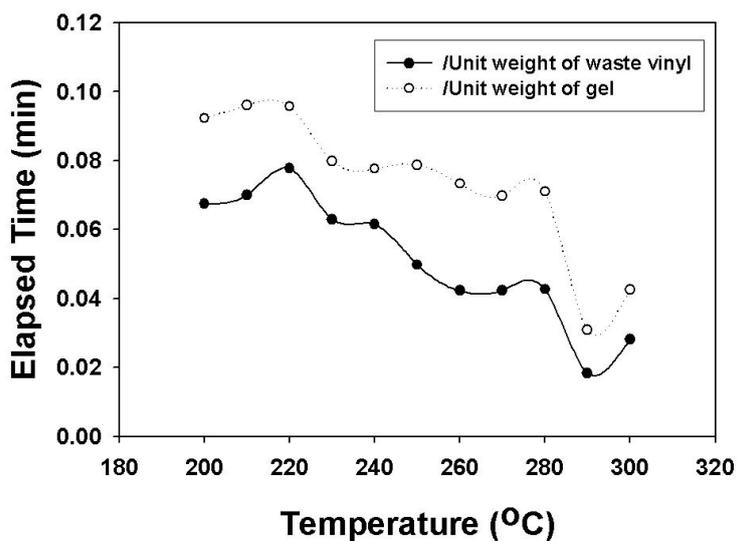


Fig. 3-3-10 Variation of elapsed time with temperature (15 rpm, before drying)

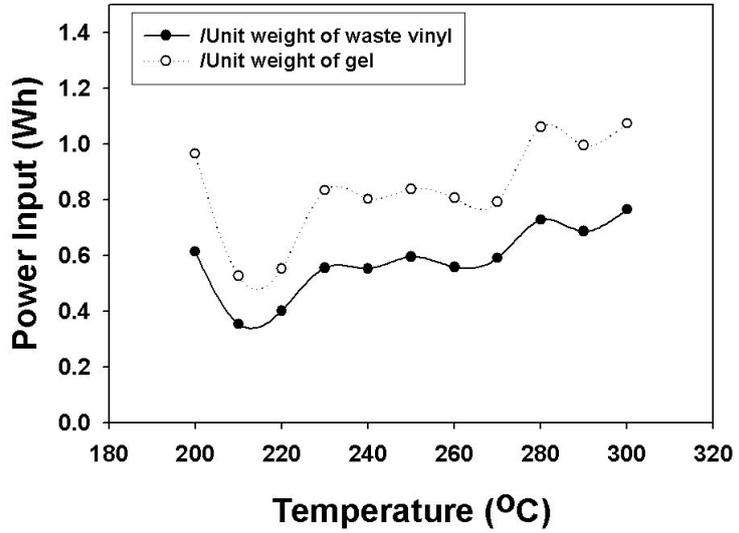


Fig. 3-3-11 Variation of electric power input with temperature (5 rpm, before drying)

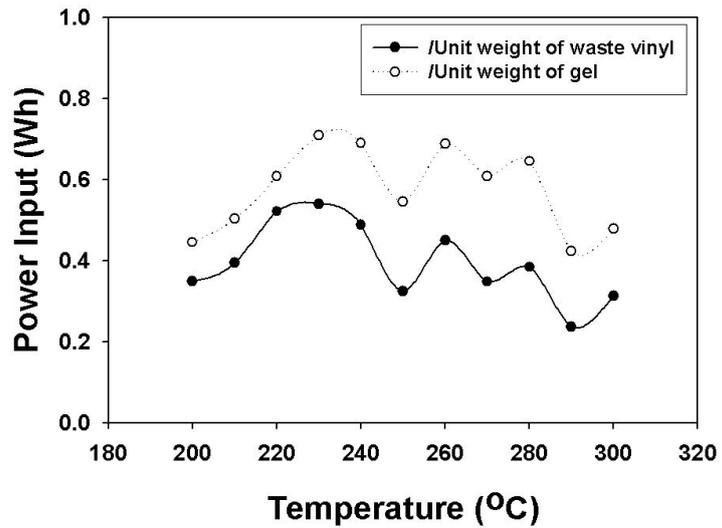


Fig. 3-3-12 Variation of electric power input with temperature (10 rpm, before drying)

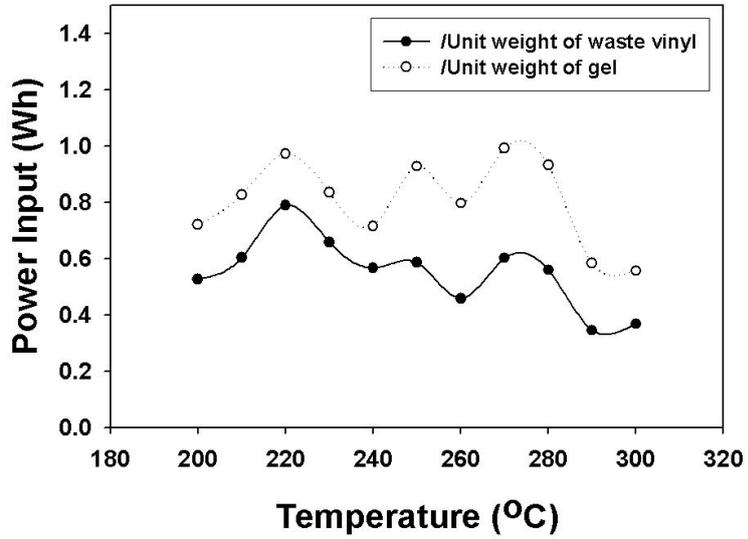


Fig. 3-3-13 Variation of electric power input with temperature (15 rpm, before drying)

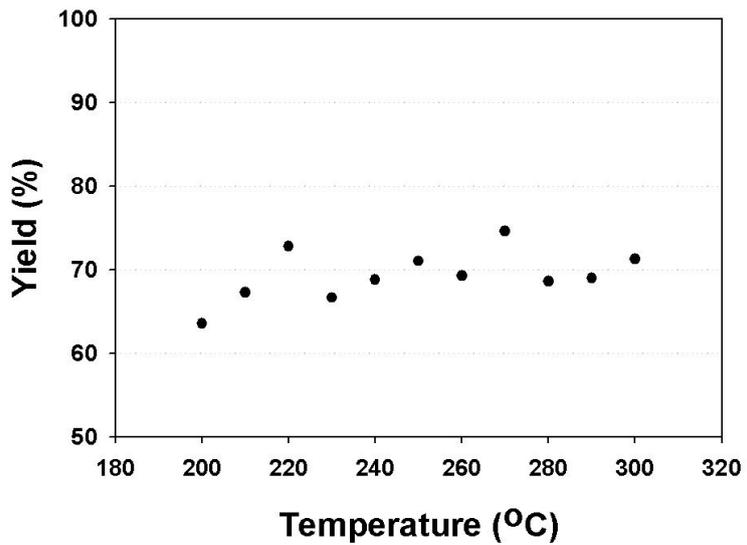


Fig. 3-3-14 Variation of yield with temperature (5 rpm, before drying)

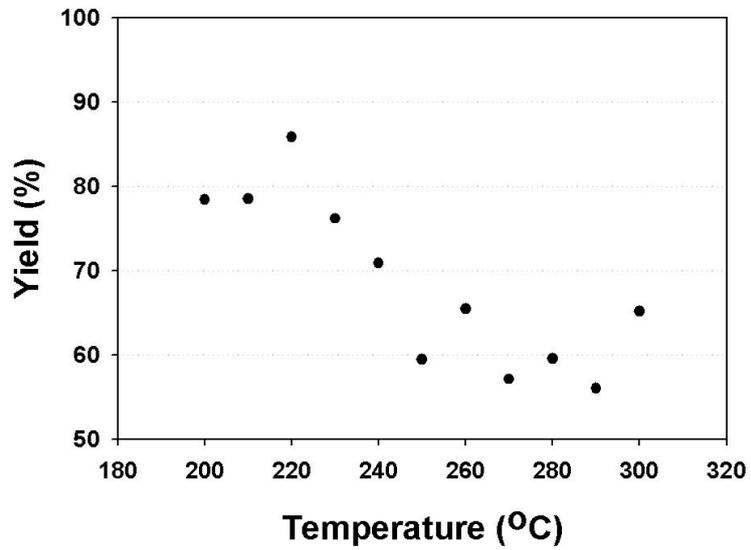


Fig. 3-3-15 Variation of yield with temperature (10 rpm, before drying)

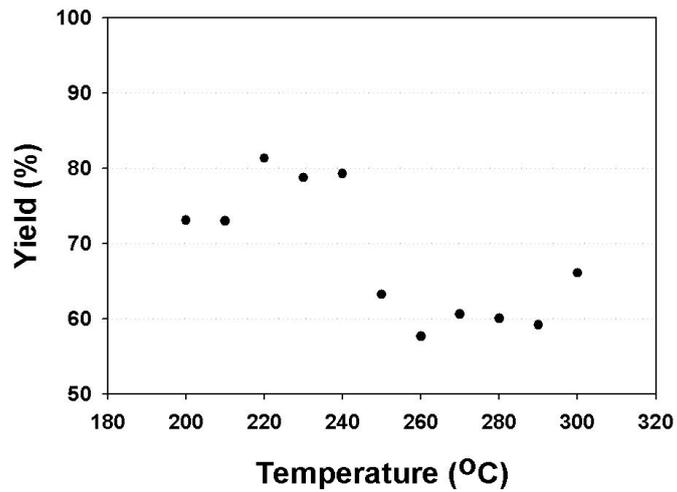


Fig. 3-3-16 Variation of yield with temperature (15 rpm, before drying)

3. 건조 후의 폐비닐에 대한 실험

수분을 완전히 건조한 후의 폐비닐에 대하여 실험한 결과를 Fig. 3-3-17에서부터 Fig. 3-3-25에 나타내었다. 먼저 체류시간의 변화 경향을 살펴보면, Fig. 3-3-17에서 회전수 5rpm에서 체류시간은 건조전의 폐비닐에 대한 실험 결과와 거의 같다. 다만 수분이 없으므로 단위 투입량 당이나 단위 겔 당의 체류시간이 거의 차이가 없음을 알 수 있다.

5 rpm에서는 온도의 상승에 따라 다소 체류시간이 증가하는 경향을 보인다. 회전수 10 rpm에서는 체류시간이 온도 변화에 대하여 거의 변화를 보이지 않고 있다. 이는 점도의 증가로 인한 배출 저지와 회전수의 증가로 인한 배출 속도의 증가가 거의 상쇄되는 조건인 것으로 보인다.

그러나 이 경우에는 건조 전의 체류시간 0.02~0.04 분(min)에 비하여 절대량이 0.06~0.08분으로 대폭 증가하였다. 즉, 회전수가 높아져도 건조된 폐비닐의 경우에는 점도의 증가로 인해 체류시간이 증가함을 알 수 있다. 즉, 폐비닐에 부착된 수분은 스크류 내에서 일종의 윤활 역할을 하는 것으로 판단된다. 회전수가 15 rpm으로 증가하면 온도의 증가에 따라 체류시간이 증가하는 경향을 보인다. 즉, 이 회전수에서는 점도의 증가가 체류시간에 보다 큰 영향인자로 작용한다는 것으로 설명할 수 있다.

이 경향은 건조 전의 폐비닐 실험 결과와는 정반대의 양상이다. 즉, 폐비닐을 완전히 건조하여 투입하는 것이 크게 유리한 점을 제공하지 못할 수도 있다는 점을 시사한다.

이를 다시 히터의 소요전력에 대해서 비교해 보면, Fig. 3-3-20과 Fig. 3-3-21 및 Fig. 3-3-22에서의 결과는 체류시간과 거의 유사한 경향으로 나타난다. 온도의 증가와 히터 소요 전력의 증가는 거의 비례적인데 10 rpm에서는 체류시간에서와 마찬가지로 온도에 거의 영향을 받지 않고 있다. 즉, 온도의 상승에 따른 점도의 증가와 회전수의 증가에 의한 배출 속도의 증가로 그 효과가 상쇄적인 역할을 하는 조건으로 판단된다.

이 결과에서 보듯이 건조 후의 폐비닐은 체류시간과 소요전력을 오히려 높이는 부정적인 면이 있으므로 적절한 수준의 수분 함유는 필요한 것임을 알 수 있다. 다시 정리하면, 수분은 체류시간을 단축시켜 주는 윤활제로 작용함으

로써 오히려 시스템 전반에 사용되는 소요 동력을 줄여주는 긍정적인 역할을 할 수 있다는 것이다. 다만 수분의 함유는 증발하여 가스량을 증가시키고 후단에서 응축되게 되므로 최적의 수분 함유율을 찾아야 할 것이다.

건조 후의 폐비닐에 대하여 수율은 거의 온도대에 변화가 없으며 회전수 5 rpm에서 평균 89.0%, 10 rpm에서 평균 88.6%, 15 rpm에서는 평균 89.3%로 89% 수준을 유지함을 알 수 있다. 이렇게 수율이 높아도 단위 겔 당의 소요 전력이 증가한다면 시스템의 효율이 감소하게 되므로 수율과 소요 전력, 체류 시간의 고려에서 최적의 운전 조건을 찾아야 할 것이다.

시스템의 구성 측면에서도 건조과정이 도입되게 되면 폐열을 허용할 수 있는 배관과 건조부의 배치 등 복잡하게 될 수 있으므로 보급형 시스템으로의 개발을 위해서는 보다 간편한 구성을 고려하여야 할 것이다.

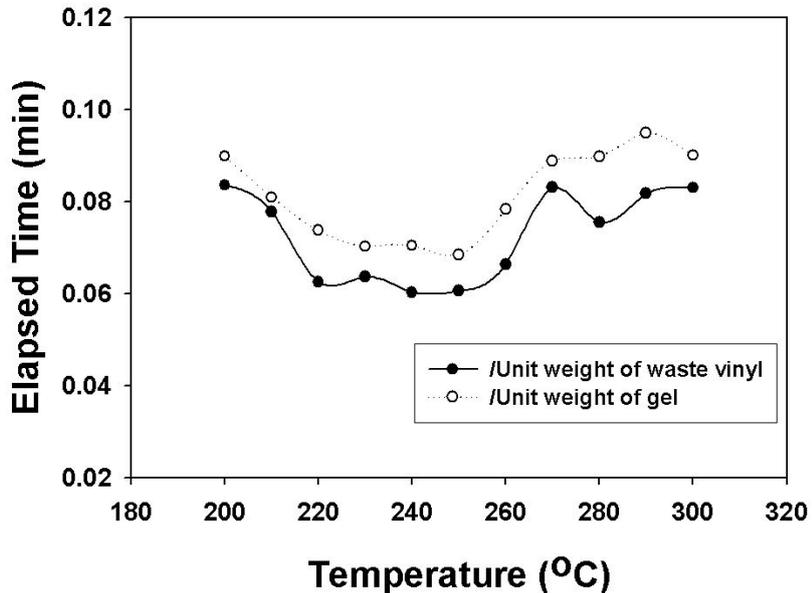


Fig. 3-3-17 Variation of elapsed time with temperature (5 rpm, after drying)

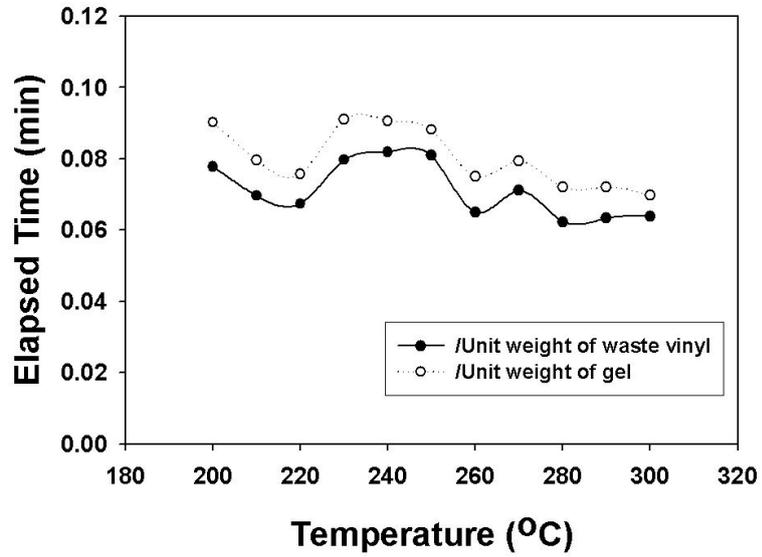


Fig. 3-3-18 Variation of elapsed time with temperature (10 rpm, after drying)

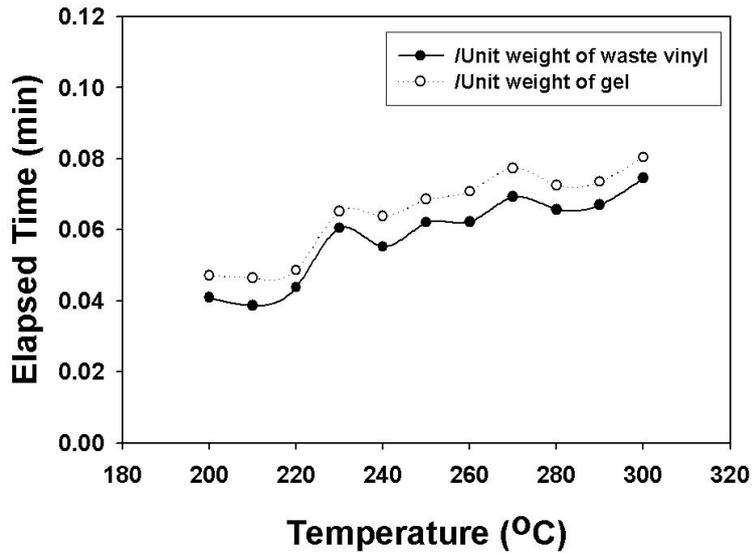


Fig. 3-3-19 Variation of elapsed time with temperature (15 rpm, after drying)

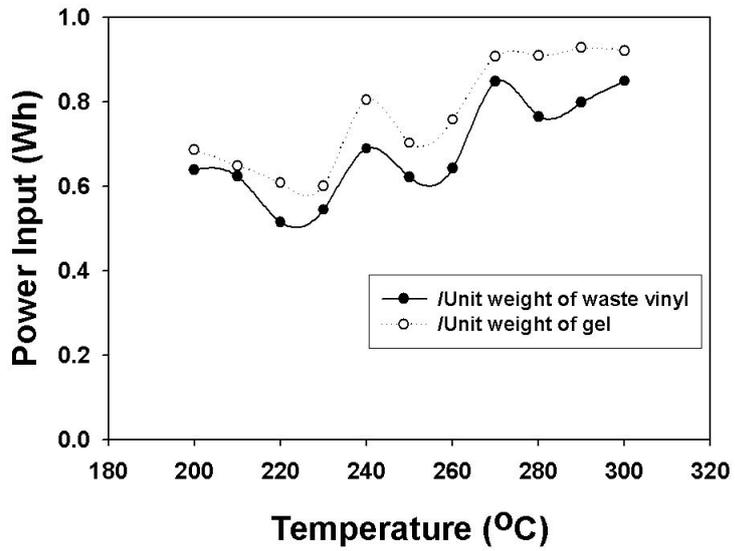


Fig. 3-3-20 Variation of electric power input with temperature (5 rpm, after drying)

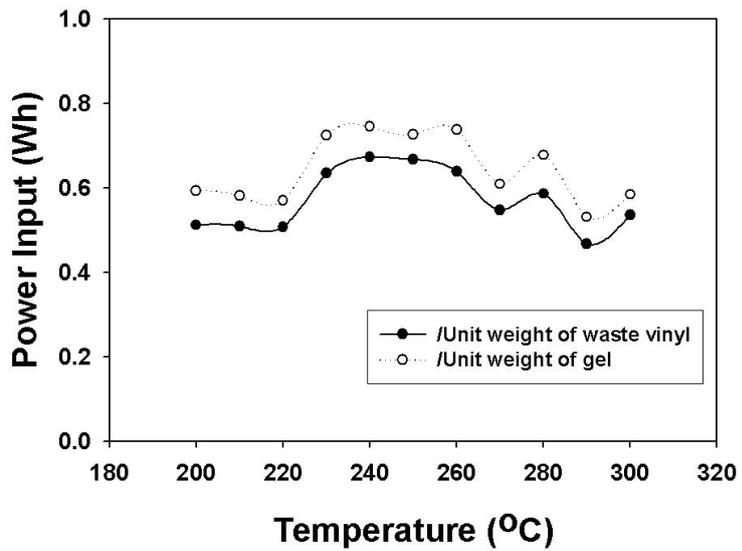


Fig. 3-3-21 Variation of electric power input with temperature (10 rpm, after drying)

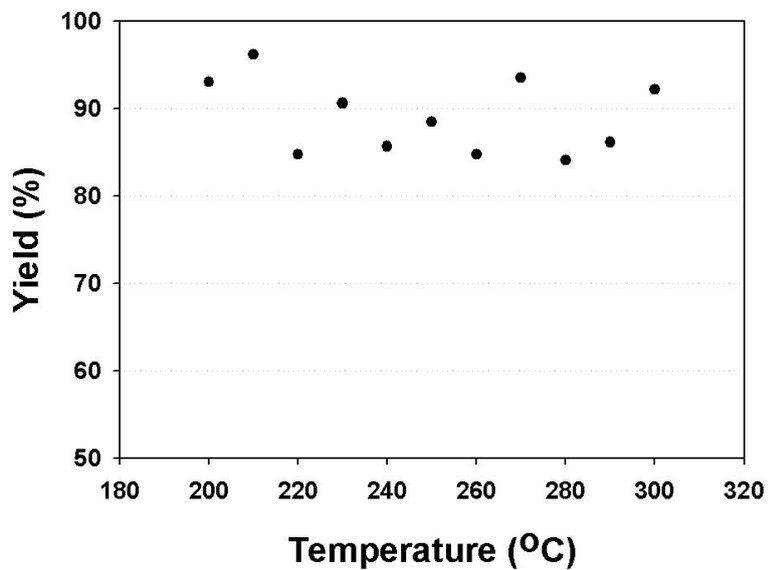


Fig. 3-3-23 Variation of yield with temperature (5 rpm, after drying)

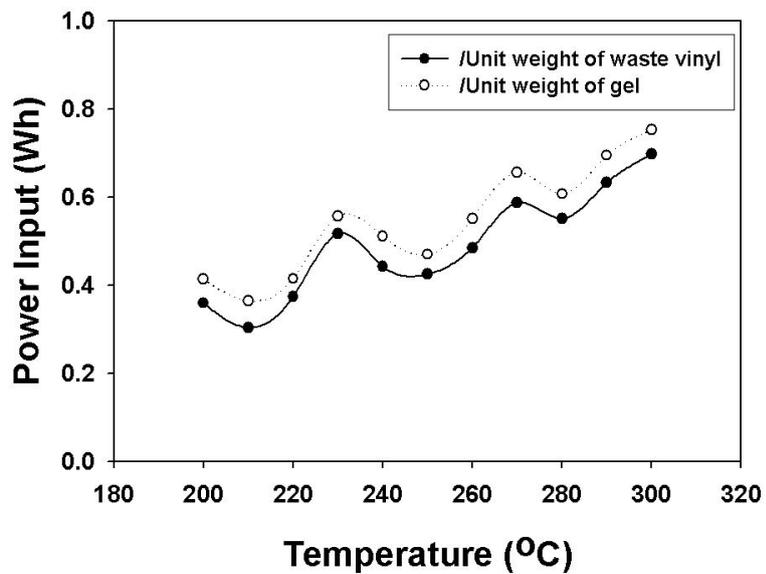


Fig. 3-3-22 Variation of electric power input with temperature (15 rpm, after drying)

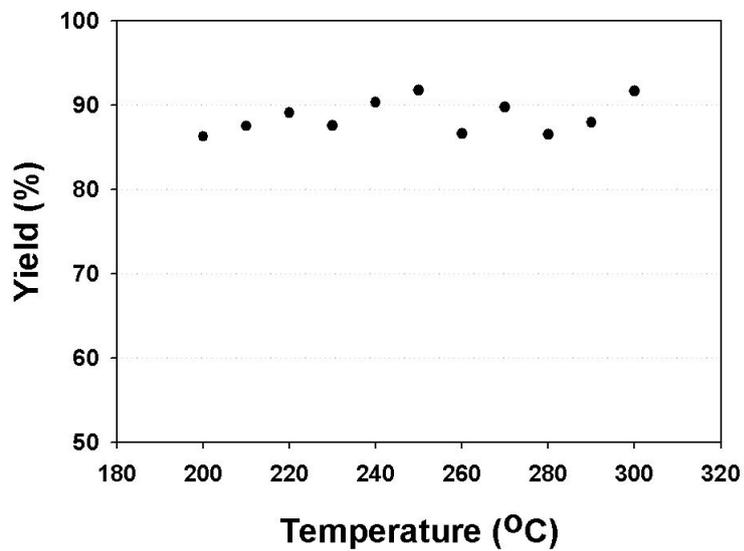


Fig. 3-3-24 Variation of yield with temperature (10 rpm, after drying)

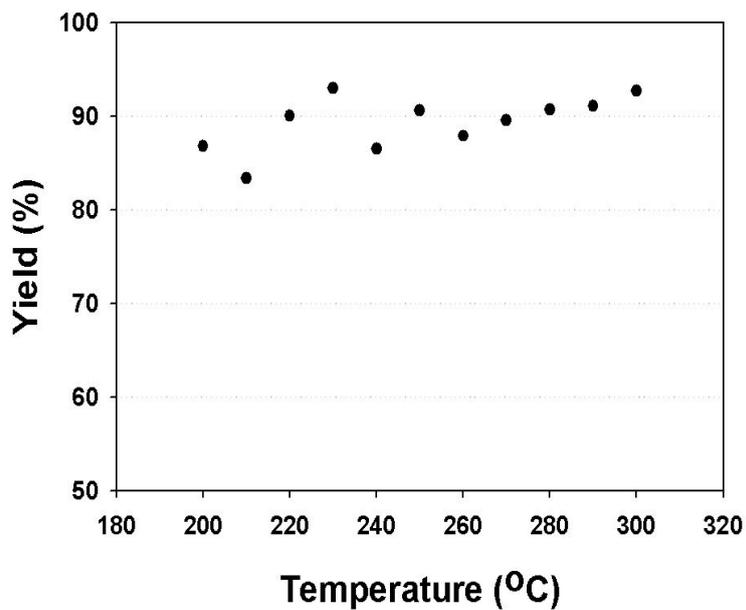


Fig. 3-3-25 Variation of yield with temperature (15 rpm, after drying)

4. 수분 함유율 변화 실험

앞의 실험 결과를 통해 폐비닐을 완전히 건조시키는 것 보다는 어느 정도의 수분이 함유되어 있는 상태로 투입하다는 것이 에너지 절약적 측면에서 유리하다는 것을 알았으므로 최적의 수분 함유율 범위를 찾아내기 위하여 수분 함유율을 변화시키면서 체류시간과 소요전력 및 수율을 측정하였다.

회전수는 쌍스크류를 도입할 경우를 감안하여 15 rpm, 설정온도는 앞의 평형계산과 실험의 결과에서 대체로 적절한 온도로 판단되는 250℃로 하여 실험하였다. 수분 함유율은 파쇄한 폐비닐의 분석에서 평균 25.66%가 나왔으므로 5%에서 25%까지를 대상으로 시료를 제조하여 사용하였다.

그 결과는 Fig. 3-3-26에서부터 Fig. 3-3-29에 게재하였다. Fig. 3-3-26의 체류시간을 보면 수분 함유율 10%에서 15% 정도의 범위에서 가장 적다는 것을 알 수 있다. 즉, 낮은 수분 함유율에서는 점성의 증가로, 높은 수분 함유율에서는 슬립의 증가로 인해 체류시간이 길어지는 것이다.

다음 Fig. 3-3-27의 소요 전력을 보면 역시 10% 대에서 최소 전력 소요를 보인다는 것을 알 수 있다. Fig. 3-3-28의 수율에서는 당연히 함수율의 증가에

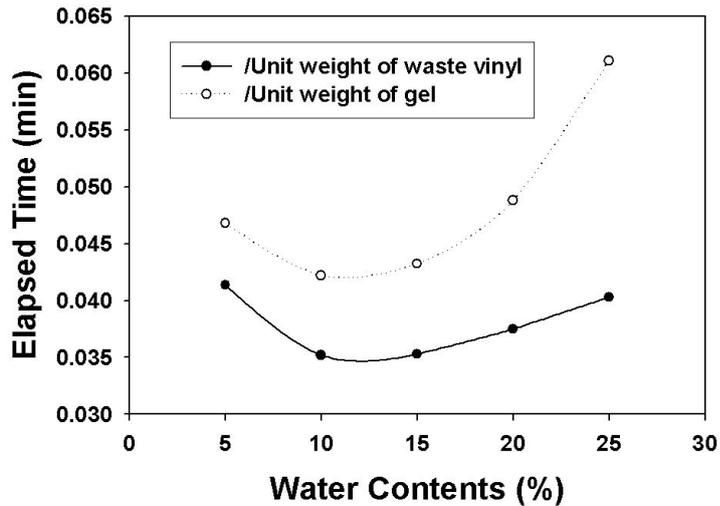


Fig. 3-3-26 Variation of elapsed time with water contents (15 rpm, temperature: 250℃)

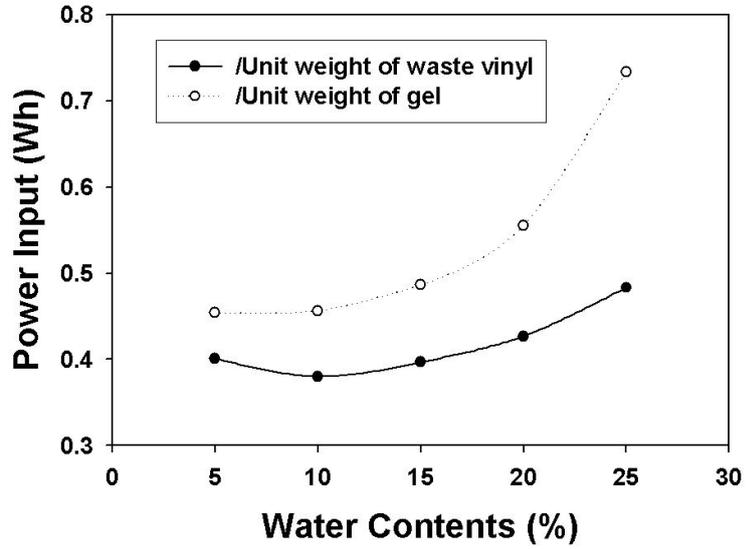


Fig. 3-3-27 Variation of electric power input with water contents (15 rpm, temperature: 250°C)

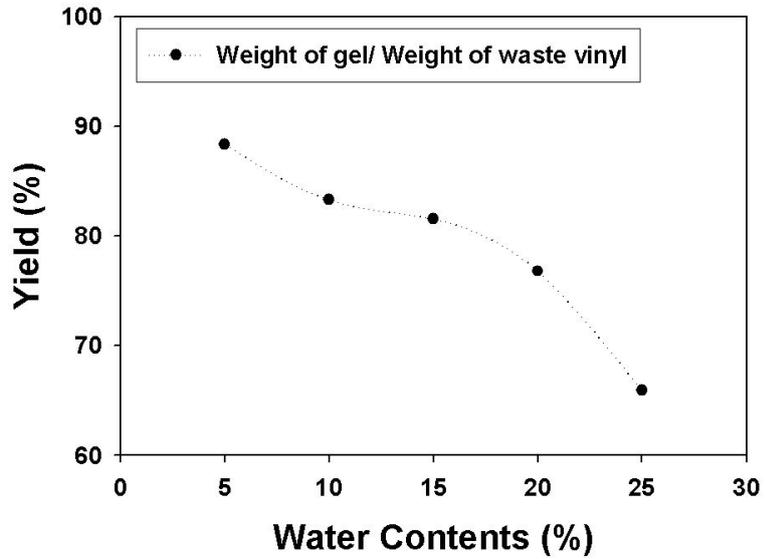


Fig. 3-3-28 Variation of yield with water contents (15 rpm, temperature: 250°C)

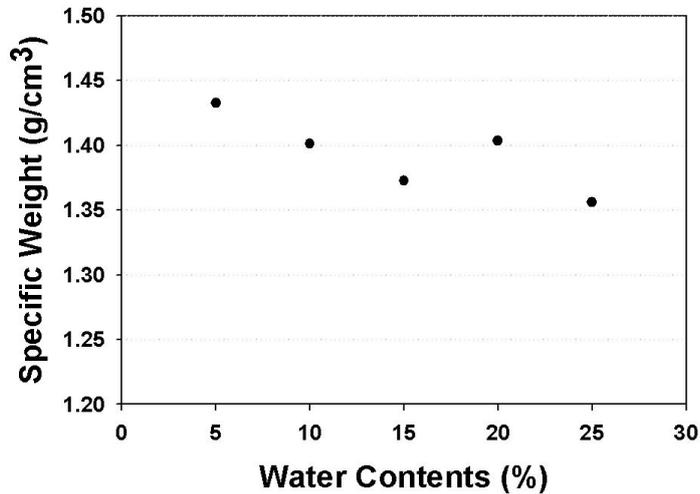


Fig. 3-3-29 Specific weight of gel with water contents (15 rpm, temperature: 250℃)

따라 수율이 감소하지만 15%까지는 수율의 감소가 완만하다는 것을 알 수 있다. 마지막으로 생산된 겔의 비중량을 수분 함유율에 따라 비교한 결과인 Fig. 3-3-29를 보면 대체로 1.4 g/cm³으로 뚜렷한 차이는 보이지 않으나 수분의 증가에 따라 대체로 비중이 감소함을 보인다. 이 결과를 종합적으로 정리하여 보면 최적의 수분 함유율은 10%대 전후에 있는 것으로 판단을 내릴 수 있다. 그러나, 이 수분율을 맞추기 위해서는 건조부 및 수분을 감시장치가 필요하는 등 시스템의 구성이 복잡해 질 수 있으므로 자칫 보급에 장애요인이 될 수 있으므로 최적의 구성이 될 수 있도록 고려하여야 한다.

제4절 열분해 용융 압출장치의 시뮬레이션

본 연구에서는 쌍스크류형 외부 가열식 열분해 용융 압출장치의 열유동 현상을 예측하기 위하여 수치 시뮬레이션(simulation)을 수행하였다. 이 수치 시뮬레이션은 상용 유동 해석 code인 Fluent 6.0을 사용하였다. 계산 양을 줄이기 위하여 실린더의 모양을 8자형이 아닌 원통형으로 단순화하였기 때문에 실제의 열유동 현상과는 상당한 차이가 있으나 정성적인 해석이 가능하므로 가

열되는 실린더와 스크류의 설계에 관한 정보를 얻을 수 있을 것으로 판단되었다. 회전하는 스크류 사이를 지나고 외벽에서 가열되어 열유속이 관로 내부로 전달되는 경우의 용융 폐비닐의 유동 및 온도장에 대한 특성을 이해하고자 하였다. 본 해석에서는 장치의 상용화에 대비하여 상용급 용량으로 예상하는 1,000 kg/hr의 처리속도로 모사하였다.

1. 수치해석 방법

폐비닐은 고체상태로 유입되어 외벽에서 공급된 열을 받아 가열되어 용융상태로 흐르게 된다. 따라서 실제로 관로 내부에서는 고체와 액체의 두 가지 상이 존재하게 된다. 이와 같은 상황은 컴퓨터 시뮬레이션을 적용하기에 많은 어려움을 지니고 있다. 본 연구에서는 온도장의 특성을 대략적으로 살펴보기 위하여 전체가 용융된 상태로 존재하는 것으로 가정하여 연구를 수행하였다. 용융된 폐비닐을 점도가 높은 유체로 가정할 경우, 내부의 유동은 층류유동이며 대류 열전달을 동반하는 현상이다. 이와 같은 현상을 지배하는 방정식은 질량 보존 및 운동량 보존의 법칙에 기준한 비선형 연립 편미분 방정식으로 표현되는데, 비정상상태(transient state)에 대하여 이러한 유동장 및 온도장의 특성을 나타내는 지배방정식을 텐서(tensor) 형식으로 표현하면 다음과 같다.

$$1) \text{ 질량 보존} : \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j)}{\partial x_j} = 0$$

$$2) \text{ 운동량 보존} :$$

$$\frac{\partial \rho u_i}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i u_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu_{eff} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] + \rho g_i$$

$$3) \text{ 스칼라 보존} : \frac{\partial \rho c_p T}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i c_p T)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(k \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) + S_T$$

상기 지배방정식에서 질량 보존 방정식 및 운동량 보존 방정식에서의 해석하여야 할 종속변수는 속도벡터와 압력이며, 스칼라 보존 방정식으로부터 해석하여야 할 종속변수는 온도(또는 엔탈피)이다. 여기서 ρ 는 유체의 밀도를 나타내며, μ_{eff} 와 k 는 난류 유동에 의한 유체의 운동량 및 에너지의 확산을 나타내는 유체의 등가 점성계수 및 열전도도를 각각 의미하고 있으며 c_p 는 비

열을 나타내고 있다. 본 연구에서는 다음과 같은 물성치 및 운전 조건을 이용하여 경계조건 등으로 이용하였다. 페비닐의 점도의 경우에는 확보할 수 있는 자료의 한계에 의하여 대략적인 값을 이용하였는데, 뒤에서 언급할 바와 같이, 온도장에 대하여 유동장의 time scale이 워낙 짧은 특성상, 경계 영역 일부를 제외하고는 해석결과에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다.

페비닐의 비열(c_p) : 0.55 kcal/kg-°C

페비닐의 밀도 : 940 kg/m³

페비닐의 열전도도(k) : 0.386 kcal/m-h-°C

페비닐의 점도(μ) : 0.01 kg/m-sec(상온 물의 약 10배)

페비닐의 처리용량 : 500kg/hr

페비닐 용융을 위한 공급 열량 : 155.2 kw

회전의 영향은 유동장 및 온도장에 많은 영향을 미칠 것으로 판단하여 스크류의 회전 영향을 포함하여 해석을 수행하였는데, 스크류의 회전속도는 10rpm으로 설정하였다. 스크류와 스크류 사이 및 스크류와 벽 사이에는 틈새를 통하여 용융된 페비닐의 이동이 있을 것으로 예상되므로 아주 좁은 간격을 지니는 것으로 가정하였다.

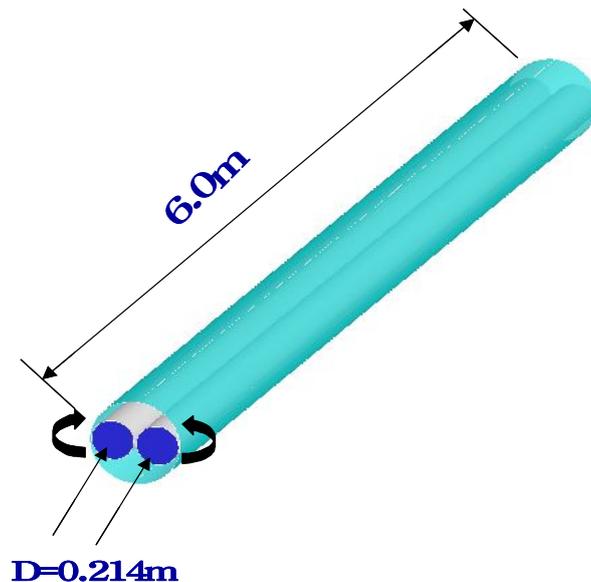
2. 해석 결과

Fig. 3-4-1은 페비닐 용융장치의 개략도와 이를 해석하기 위한 격자계를 각각 나타내고 있다. 동일한 단면을 지나는 형상이므로 각 단면에서 삼각형 또는 사각형 형상의 격자를 생성하여 축 방향으로 일정 간격을 지니는 격자를 생성하는 기법(cooper method)을 적용하였기 때문에 생성된 격자는 프리즘(오면체) 형상과 직육면체 형상이 공존하는 격자이다. 본 연구에서는 비정상상태(transient) 해석임을 고려하여 격자의 수를 최소화시키고자 시도하였는데, 생성된 격자는 총 200,000개이다.

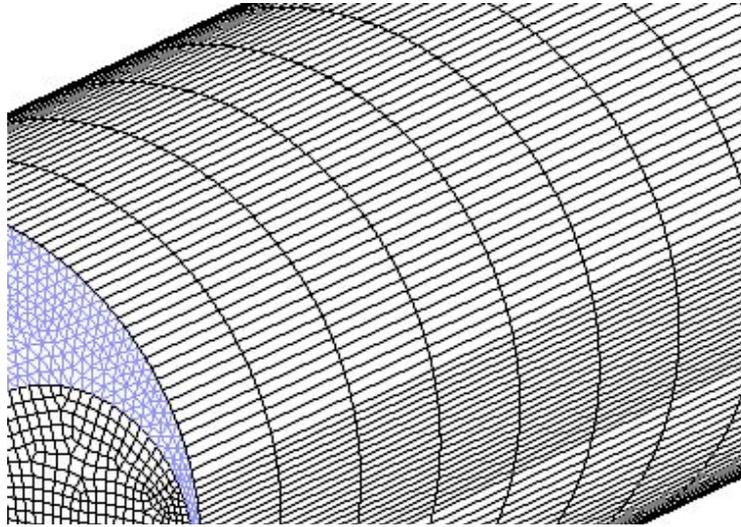
우선 위에서 언급한 물성치를 이용할 경우에 열전달 속도에 대한 운동량전달 속도의 비를 나타내는 척도의 하나인 프란틀수(Prandtl number)는 다음과 같이 계산된다.

$$Pr = \frac{c_p \mu}{k} \cong 50$$

계산된 프란틀수(Prandtl number)가 1보다 월등히 큰 점으로 미루어 유동장 및 온도장에 대한 time scale이 차이가 있으며, 온도장에 대한 time scale이 월등히 클 것으로 예상된다. 이와 같이 두개의 다른 time scale이 있는 경우에 적절한 시간 증분(time increment)을 결정하고 수치적인 안정성을 확보하기 위하여 유동장 및 온도장 각각에 대한 해석을 수행하였다. 온도장의 경우에는 강제대류열전달이라는 측면을 고려하여 수렴된 유동장을 초기조건으로 이용하여 해석을 수행하였다. 즉, 초기에 일정온도(25°C)인 폐비닐이 관로 내부를 채우고 있고, 어느 순간에 스크류가 회전을 시작하여 유동이 정상상태에 도달하기 까지에 대한 유동 해석을 수행한 후에, 유동이 정상상태에 도달한 시점(스크류가 회전을 시작한 이후 약 30초 후)에서 외벽의 히터에서 가열이 시작되는 것으로 상황을 가정하여 해석을 수행하였다. Fig. 3-4-2에서 보는 바와 같이 온도장에 대한 time scale이 유동장의 time scale 보다 워낙 큰 관계로 정상상태 유동장 하에서 온도장의 해석을 수행하는 이와 같은 접근 방법은 충분히 합리적인 가정이라고 판단된다.



(a)



(b)

Fig. 3-4-1. (a) Geometry (b) Grid generation

Fig. 3-4-2는 시간에 따른 속도장 및 온도장에 대한 해석 결과를 나타내고 있다. 유동장은 약 30초 정도의 빠른 시간 내에 정상상태에 도달하는 것으로 나타났다. 반면에 온도장은 초기 30분 정도에 급격히 상승하고 이후 변화 속도가 느려지면서 정상상태에 도달하는 것을 알 수 있었다. 따라서 운전 개시 약 1시간 이후에 정상적으로 완전히 용융된 페비닐의 겔(gel)이 출구로 빠져나올 것으로 예측된다.

Fig. 3-4-3은 대칭면(중앙 단면)에서의 시간에 따른 온도의 변화를 나타내고 있다. 바깥 벽에서 열이 공급되는 특성상 벽면 근처에서 가열이 시작되는데, 초기에는 벽면 근처의 아주 좁은 영역 근처에서만 높은 온도가 관찰되고 있다. 시간이 증가함에 따라 유체(용융 비닐)가 열을 받으면서 진행하므로 후류로 갈수록 온도가 증가되는 경향을 보여주고 있다.

출구 온도는 50분이 지난 시점에 약 212°C(초기 조건에 비하여 온도 증가는 187°C)로서 수학적인 정상상태 온도인 약 268°C(온도 증가는 243°C)에 비하여 온도 증가분 기준으로 약 77% 정도의 값에 도달하였음을 알 수 있었다(본 연구에서는 페비닐의 용융에 필요한 에너지를 수치해석에 포함시키지 않았으므로

로 실제 플랜트의 운전시에는 해석 결과보다 낮은 온도에서 운전이 이루어 질 것으로 판단할 수 있다).

Fig. 3-4-4와 Fig. 3-4-5는 입구에서 축 방향으로 3m인 위치와 출구(축방향으로 6m) 단면에서의 시간에 따른 온도 변화를 보여주고 있다. 바깥 벽에서 에너지가 전달되어 대류에 의하여 유체 영역이 먼저 온도가 상승한 이후에 스크류인 고체 영역으로도 온도가 전달되어 가는 모습을 분명하게 보여주고 있다.

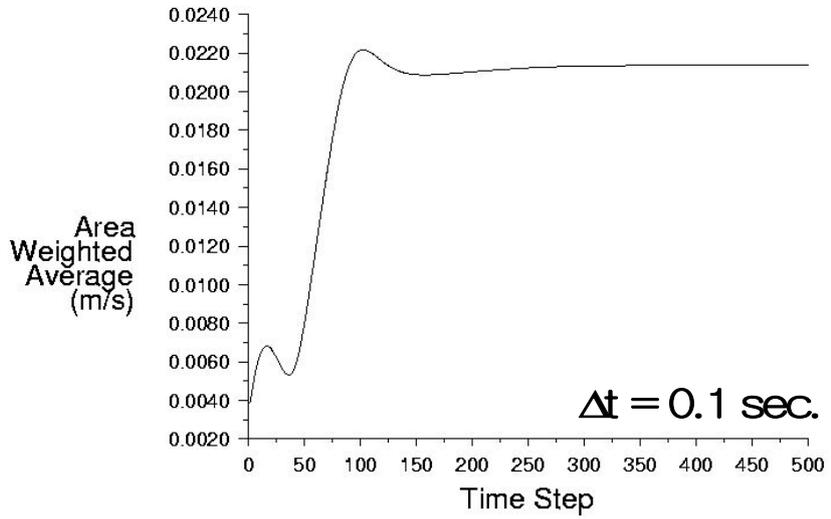
그리고 스크류의 회전의 영향으로 발생하는 재순환영역(recirculation zone) 내부에는 벽에서 전달된 에너지가 침투하기가 약간 어려운 특성상 주변에 비하여 약간 온도가 낮은 특성을 보여주고 있다. 이는 실린더와 스크류의 근접면 전체가 아주 작은 간격으로 유지되도록 설계되어야 한다는 것을 보여주는 결과이다.

Fig. 3-4-6은 입구에서 축 방향으로 3m인 위치 단면에서의 시간에 따른 속도 변화를 보여주고 있다. 유속이 느리고 점도가 높은 관계로 유동은 층류유동이며, 즉 확산 지배형의 유동이다. 따라서 회전하는 스크류 주변에서부터 유동이 발생하여 점성에 의하여 점진적으로 내부 영역으로 유동이 확산되는 경향을 보여주고 있다.

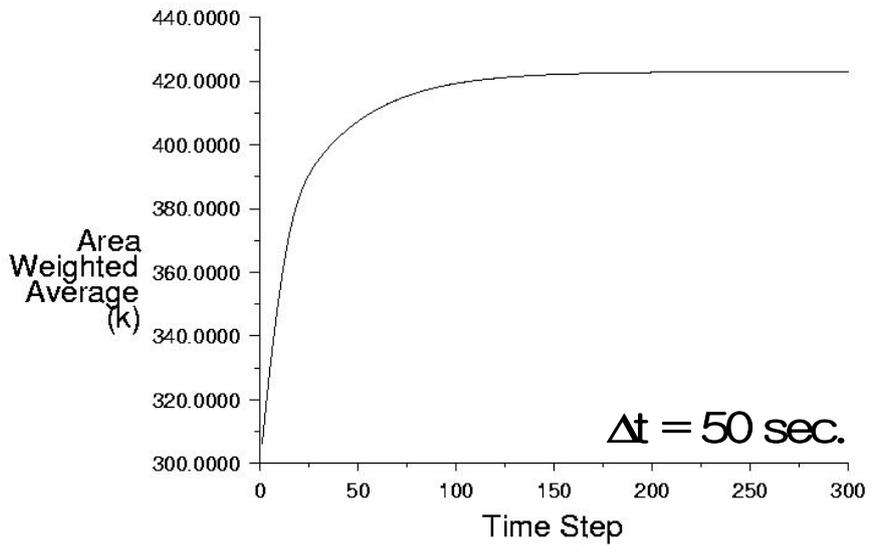
3. 시뮬레이션 결과 요약

본 연구에서는 폐비닐 용융 설비 내부에서의 유동 및 열전달에 대한 연구를 수행하였다. 유동장의 time scale은 온도장의 time scale에 비하여 아주 짧았으며 약 30초 이내에 정상상태에 도달함을 알 수 있었다.

온도장의 경우에는 가열을 시작한 후 약 1시간 이후에 정상상태의 80% 정도의 값에 도달하는 것으로 나타났다. 본 시뮬레이션에서는 실린더를 원통형으로 가정하였으므로 실린더 내부에 존재하는 폐비닐의 양이 실제 8자형의 실린더에서보다 훨씬 많아졌다는 것을 감안하면 실제의 운전에서는 정상온도의 도달시간이 약 1/4 정도로 단축될 수 있음을 예측할 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 3-4-2. Variation of (a) flow and (b) temperature field with elapsed time

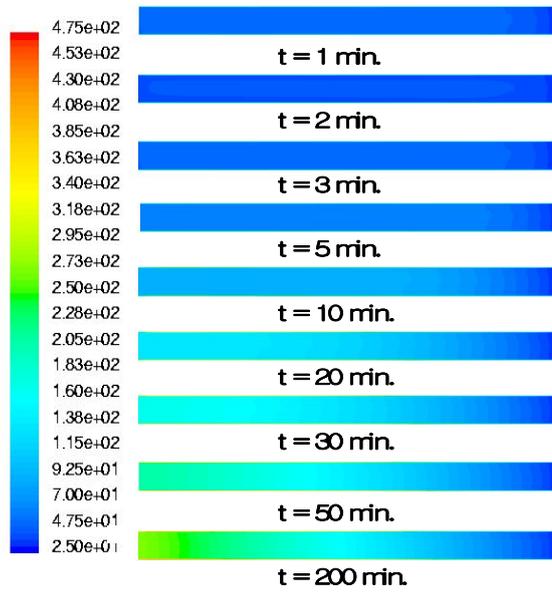


Fig. 3-4-3. Temperature profiles at symmetric plane

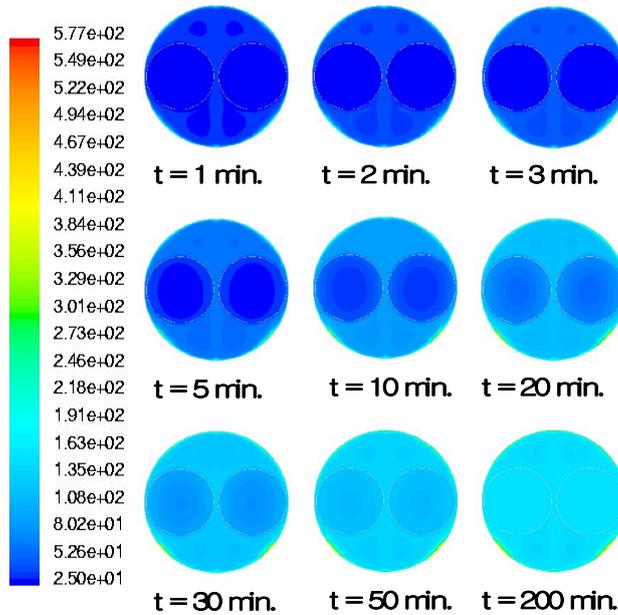


Fig. 3-4-4. Temperature profiles at section of $z=3m$

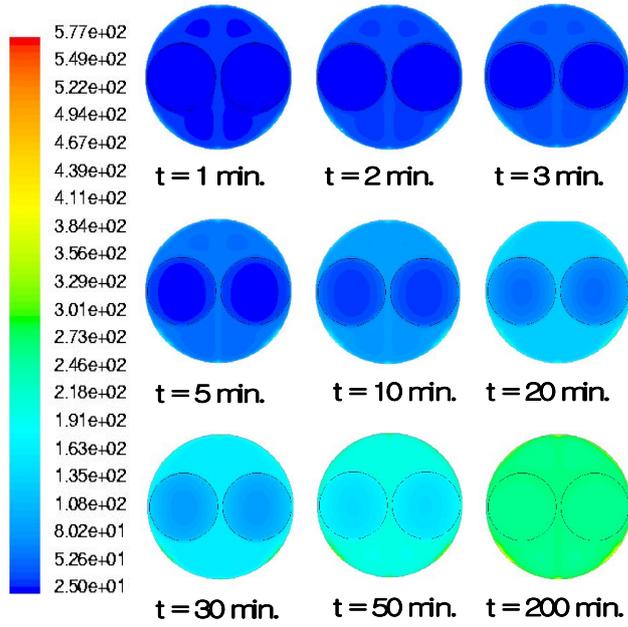


Fig. 3-4-5. Temperature profiles at outlet

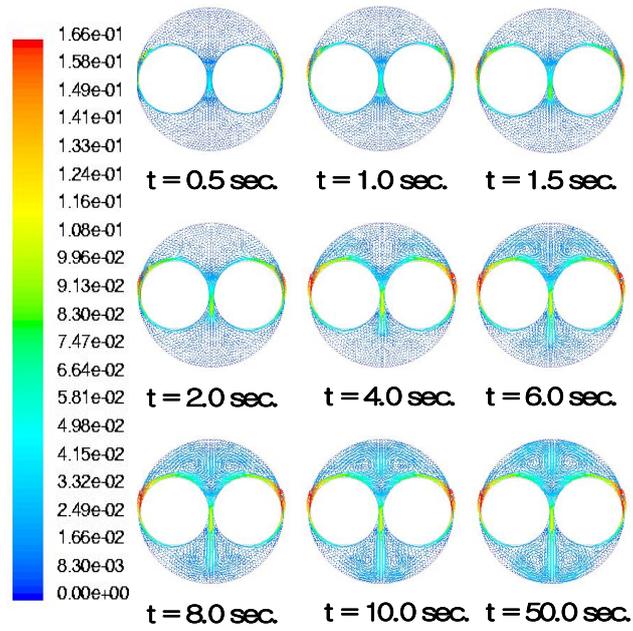


Fig. 3-4-6. Velocity vector at section of $z=3\text{m}$

제5절 열분해 가스 분석 및 연소 설계

1. 연소 특성 분석

폐비닐의 열분해 과정에서 발생하는 가스를 분석하고 이를 무해한 상태로 연소시킬 수 있는 연소장치의 설계를 위하여 채취한 폐비닐을 Fig. 3-5-1에 나타낸 전기 히터를 사용하여 가스 채집을 위한 모사 실험을 수행하였고 가스 크로마토 그래피를 이용하여 분석하였다.



Fig. 3-5-1. Experimental apparatus

1) 폐비닐 열분해 가스 분석 및 가열 온도 평가

폐비닐을 열분해하여 가스 크로마토 그래피를 사용하여 분석된 가스를 Fig. 3-5-2에 나타내었다. 이 그림에 표시된 X는 본 연구실에서 사용된 column 으로부터 분석되지 않는 미지의 생성 가스를 의미하며 이는 (주)태화환경에서 주로 사용하는 폐비닐이 대부분 PE 임을 감안하면 혼입된 불순물에 해당하는 것으로 판단된다. 따라서 이를 탄화수소 계열의 가연성의 화학종이 아닌 희석제로 간주하였고 연소장치 설계시의 화염 안정성을 최대한 확보하기 위해 열용량이 상당히 큰 이산화탄소의 열화학적 및 전달 물성치를 갖는 것으로 가정

하여 향후 연소장치 설계에 반영하였다.

Fig. 3-5-2에 나타난 바와 같이 분위기 온도가 증가할수록 고분자의 탄화 수소 계열의 화학종들은 감소하는 것을 알 수 있고 700°C까지 비교적 양질의 발열량이 높은 열료들인 H₂, CO 등이 증가하며 CO₂ 등 희석제의 역할을 하는 화학종들의 몰분율이 커지는 것을 알 수 있다.

여기에 나타난 조건들에서 현재 (주)태화환경에서 가열 조건의 평가를 위해 각 분위기 온도에서 발생 가스에 대한 연료로서의 가치를 평가해보는 것이 중요하므로 이에 대한 평가를 수행하였다. Fig. 3-5-3(a)와 Fig. 3-5-3(b)는 가열 온도를 각각 573, 773, 973K로 하여 발생한 가스를 연료로 하여 공기 온도를 마찬가지로 573, 773, 973K로 한 경우에 얻어진 화염 안정화 곡선과 최대 NO 몰분율을 나타낸다. Fig. 3-5-3(a)에 나타낸 바와 같이 스트레인율이 증가함에 따라 잘 알려진 바와 같이 화염 온도는 증가하다가 감소하는 것을 알 수 있다.

낮은 스트레인율에서 화염 온도의 감소는 복사 흡수 계수가 높은 이산화탄소 등에 의한 영향으로 복사열손실에 기인한다. 또한 Fig. 3-5-3(a)에서 화살표로 표시된 부분은 화염 조화 조건을 의미하며 우측은 스트레인율 증가에 따른 화염 소화이고 좌측은 복사 손실에 따른 화염 소화를 나타낸다. 일반적으로 메

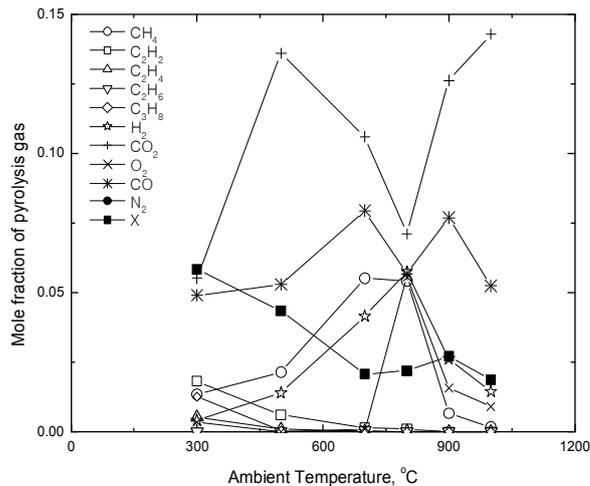
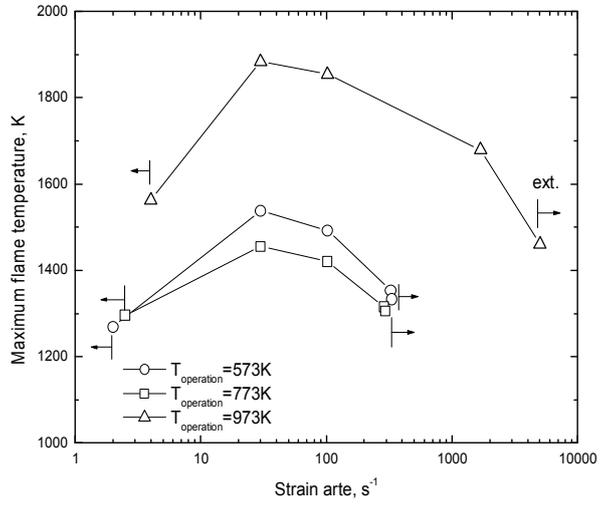
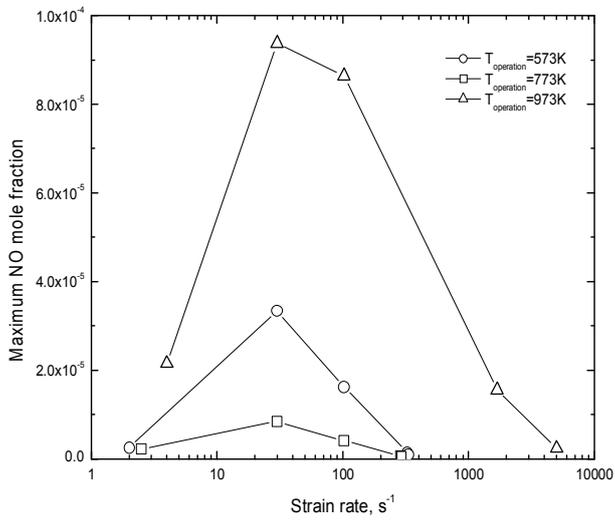


Fig. 3-5-2 Mole fraction of gas with heating temperature



(a)



(b)

Fig 3-5-3 (a) Flame stability curve with heating temperature (b) NOx behavior with heating temperature

탄을 연료로 상온의 공기에서 대항류 유동 구조로 연소를 시키는 경우에 화염 소화 한계 스트레인율이 $500s^{-1}$ 근처인 점을 감안한다면 폐비닐로부터 발생하는 저급 연료의 화염 안정성은 좋지않다는 것을 알 수 있다.

또한 가열 온도가 573K에서 773K로 증가함에도 불구하고 화염 안정성이 감소하는 점으로부터 태화 환경에서 사용하는 가열 온도를 573K에서 200K 정도 올리는 것이 폐비닐로부터 발생된 가스 성분이 가연 연료로서는 이롭지 못하다는 것을 의미한다. 그러나 이 이상으로 가열 온도를 증가시키면 화염 안정성이 현저히 증가하는 것을 알 수 있는데 이는 Fig. 3-5-2에서 알 수 있는 바와 같이 H_2 및 CO와 같이 양질의 연료량이 증가하였기 때문이다.

그러나, 폐비닐에 대하여 직접적으로 가열 온도를 높이는 것은 연소 측면에서는 유리하나 재생품의 질에 문제를 야기하므로 현재와 같이 523-573K 정도의 가열 조건에서 조업을 행한다고 가정하고 얻어진 가스를 가열기에 모아 가열하여 양질의 연료들로 개질하여 상온의 공기와 연소시키는 방법과, 현재의 가열 조건에서 얻어진 열분해 가스는 그대로 유지하고 공기측 온도만을 올려 연소장치 설계를 하는 방법이 경제성의 측면에서 유리하다. 따라서 이러한 두 가지 경우들에 대해 연소 특성을 파악하는 수치해석을 수행하였다.

Fig. 3-5-3(b)에 나타난 바와 같이 가열 온도를 973K로 유지 하는 경우에도 최대 NO가 90ppm 근처를 유지하고 있고 스트레인율이 적절히 큰 경우에는 훨씬 더 감소하는 점으로부터 NO의 배출에 대해서는 만족스럽다. 이것은 Fig. 3-5-2에 나타난 바와 같이 폐비닐로부터 열용량이 큰 CO_2 가 다량으로 생성되어 화염 온도를 상당히 낮추기 때문에 thermal NO가 작아지기 때문이다. 즉, 폐비닐의 열분해로부터 생성되는 가스와 같이 저급 연료에 대해서는 NO 배출은 연소장치 설계 시 중요 항목으로 고려되지 않아도 됨을 의미한다.

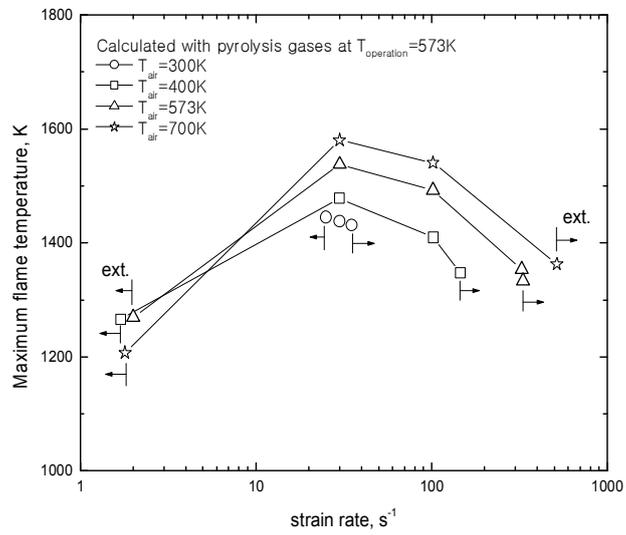
2) 공기 온도 변화에 따른 연소 특성 및 NO 거동

앞서 설명한 바와 같이 폐비닐의 가열 온도를 무작정 증가시키는 것은 오히려 연소측면에서 좋지 않다는 점이 Fig. 3-5-3의 결과로부터 얻어진 바 있다. 따라서 본 절에서는 (주)태화환경에서의 가열 온도 조건에서 얻어진 열분해 가스를 연소시키기 위해 공기 온도를 증가시킴으로써 얻어지는 효과를 연소장치 설계에 반영하기 위해 공기측 온도 증가 효과를 수치 해석을 수행하였다.

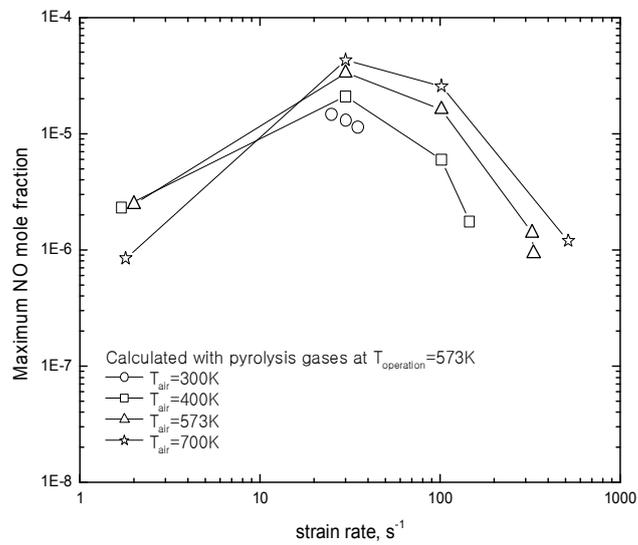
Fig. 3-5-4(a)에 나타난 바와 같이 상온의 공기인 300K를 사용하는 경우에 있어서는 화염 안정화의 범위가 극단적으로 작아 이러한 조건으로 연소장치 설계가 어려움을 보여주고 있다. 반면 공기 온도를 증가시키게 되면 화염 안정성은 급격히 증가하여 공기 온도를 700K로 할 경우에는 소염 한계가 500근처인 메탄 화염 수준의 화염 안정성을 확보할 수 있을 알 수 있다. 그러나 일반적으로 메탄-공기 화염이 일반적으로 최대 2200K 수준인 것에 비하면 화염 온도는 메탄과 같이 양질의 연료와 비교하여 현저히 떨어진다는 것을 알 수 있다. 그러나 다음절에서 제시하는 것으로부터 유추할 수 있듯이 고온 분위기 연소를 시키는 경우에 있어서는 반응대의 두께가 일반적인 메탄-공기 화염보다 10배 이상 두껍기 때문에 실제로 발열 특성 및 연소실로부터의 발열량은 현재 단순 수치 비교하는 이상으로 좋을 것이 예측된다. Fig. 3-5-4(b)는 공기층 온도 변화에 따른 최대 NO 몰분율 변화를 나타내고 있다. NO 거동이 최대 화염 온도 거동과 유사한 profile을 나타내는 점으로부터 thermal NO가 중요하게 NO 거동을 지배하고 있음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 3-5-4(b)에서 알 수 있는 바와 같이 공기층 온도를 700K로 유지하는 경우에도조차 최대 발생 NO가 43ppm을 유지하고 있어 NO 발생은 폐비닐로부터 발생하는 가스를 연료로 하는 연소장치에 있어서는 NO 배출은 중요하게 다루어져야 할 항목이 아님을 알 수 있다.

3) 온도 증가에 따라 얻어지는 개질 연료의 연소 특성 및 NO 거동

(주)태화환경에서 가열 조건에서 얻어진 폐비닐로부터 발생하는 열분해 가스를 분위기 온도를 증가시켜 개질하여 연소시키는 경우에 연소 특성을 파악하고자 한다. 발생 가스에 대한 분위기 온도를 증가시키는 경우 발생된 가스들은 고분자들이 저분자들로 열분해되면서 새로운 연료로 개질되는데 이를 모사하기 위해 발생된 가스들은 반응이 없이 열분해만에 의해 개질되는 것으로 가정하여 대항류 화염에 적용하기 위해 Kee 등에 의해 개발된 equilibrium code를 사용하여 평형 해석을 하였다. 이때 열역학적 해석을 위한 물성치들은 Chemkin II를 이용하였다. 또한, 발생 가스는 온도에 의해서만 개질되는 것으로 가정하였다. Fig 3-5-5는 온도에 따라 개질되는 발생 가스들의 저급 연료의 조성을 나타내고 있다. Fig. 3-5-5에 나타난 바와 같이 온도가 증가함에 따



(a)



(b)

Fig. 3-5-4 (a) Flame stability curve with air temperature (b) NO behavior with air temperature

라 고분자의 화학종들이 열분해되어 양질의 수소, 일산화탄소 등이 증가하는 것을 알 수 있다. 여기에서는 얻어진 개질 연료에 대해 상온의 공기로 연소시키는 경우에 연소 특성 및 NO 거동을 상세히 파악하고자 한다.

Fig. 3-5-6은 가열 조건인 573K로 작업시 발생하는 가스를 분위기 온도를 바꾸어가면서 개질하여 얻어진 개질 연료에 대한 화염 안정성을 나타낸다. 여기에서 예측할 수 있는 바와 같이 개질 온도를 증가시키에 따라 화염 소화 한계의 스트레인율이 증가한다는 것을 알 수 있다. 한편 개질 온도가 800K 정도는 되어야 메탄 화염과 비교하여 화염 소화 한계 스트레인율이 약 60% 정도 수준인 것을 알 수 있다. 한편, Fig. 3-5-6에 알 수 있는 바와 같이 800K 이상이 되면 같은 스트레인율에 대해 화염 온도는 거의 큰 변화를 나타내지 않는 것을 알 수 있어 개질 온도의 증가가 화염 안정성만을 확장시킬뿐 화염 온도 증가에 큰 기여를 하지 못 한다는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 화염 안정성 측면과 화염 온도의 측면에서 적절하다고 판단되는 800K로 개질된 연료에 대한 화염 구조와 NO 거동을 상세히 평가하고자 한다.

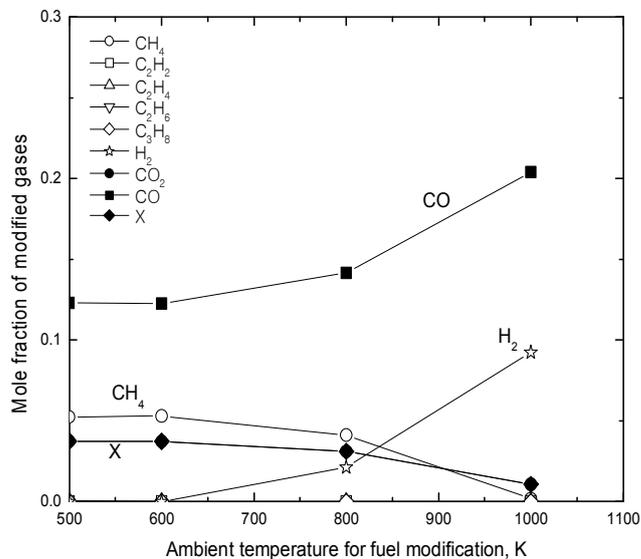


Fig. 3-5-5. Variation of mole fraction with cracking temperature

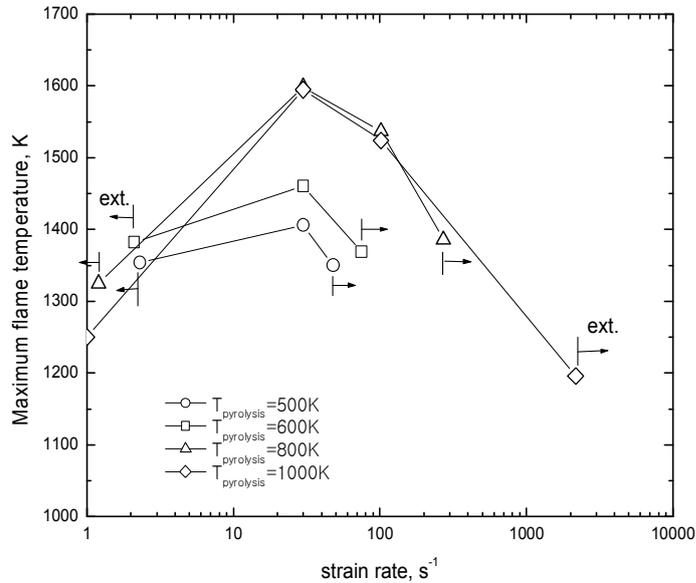


Fig. 3-5-6. Variation of max. flame temperature and flame stability curve with cracking temperature

Fig. 3-5-7은 800K로 개질된 연료에 대한 발열 특성을 평가하기 위해 열발생율을 나타내었다. 스트레인율이 증가함에 따라 연료와 산화제의 확산율이 급격히 증가하면서 연료 소모율이 증가하므로 열발생율이 증가함을 알 수 있다. 화염 소화 한계인 $a=272s^{-1}$ 인 경우는 열발생율은 크지만 화염 안정성에 문제가 있으므로 적절한 연소 조건은 $a=102s^{-1}$ 정도로 볼 수 있으며 최대 열발생율이 약 $10^8 W/m^3 \approx 2.4 \times 10^4 kcal/m^3$ 으로 저급 연료로서는 상당히 양질의 연소 조건임을 알 수 있다. 이러한 조건에서 화염의 주요한 구조를 평가하는 것은 필요하다.

Fig. 3-5-8은 최적 연소 조건들로 판단되는 800K로 개질된 연료의 상온 공기에서의 화염 구조들을 나타낸다. Fig. 3-5-8(a)에서 알 수 있듯이 스트레인율이 증가함에 따라 반응대의 두께는 급격히 감소함을 알 수 있다. 반응대의 두께는 $\sqrt{D/a}$ 에 비례하므로 스트레인율의 증가에 따른 반응대의 두께 감소는 당연한 결과이다. 이러한 특성은 스트레인율 증가에 따라 Fig. 3-5-8(b)에서

개질된 연료의 주 연료인 CH_4 , H_2 , CO 가 반응대에서 확산되어 산소와 만나 좁은 반응 영역에서 급격히 소모되어 CO_2 및 H_2O 가 형성되고 있음을 잘 보여 주고 있다.

특성을 나타내는 것이 일반적이며 Fig. 3-5-9(a)에서도 같은 경향을 나타낸다. 또한 Fig. 3-5-9(a)에서 HO_2 는 스트레인이율이 증가함에 따라 단조 증가함을 알 수 있다. 반면에 Fig. 3-5-9(b)에서 알 수 있는 바와 같이 CH_3 는 스트레인이율이 증가함에 따라 증가하다가 서서히 감소하는 경향을 나타내게 된다. 따라서 global reaction rate은 주로 $\text{H}+\text{O}_2+\text{M}\rightarrow\text{HO}_2+\text{M}$ 반응율의 증가로 소화 한계에 접근하게 됨을 알 수 있다. Fig. 3-5-9(b)에서 최대 NO 몰분율은 최대값이 약 40ppm 이하를 유지하고 있어 이러한 연소 조건에서도 NO 생성은 현재와 같은 개질 연료에 대해서는 연소장치 설계에 있어서 중요한 고려 인자가 되지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러나 이것은 대항류 화염에 대한 것으로 국한될 수도 있기 때문에 NO 거동에 있어서 이와 같은 개질 연료에 대해 중요하게 기여하는 것이 thermal NO인지 prompt NO인지에 대한 평가가 필요하다.

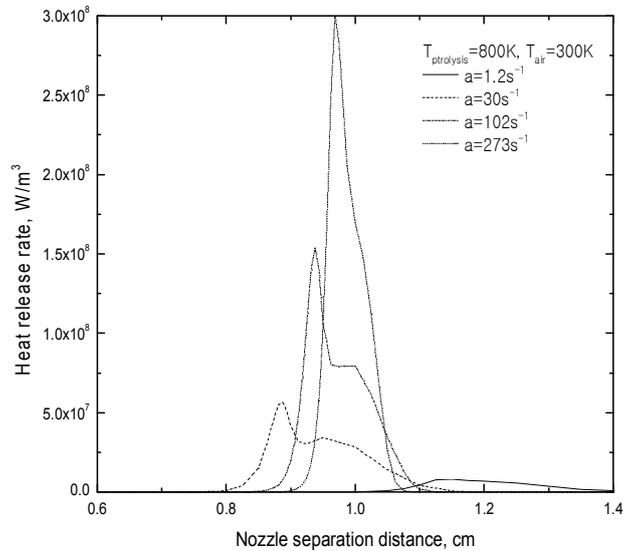
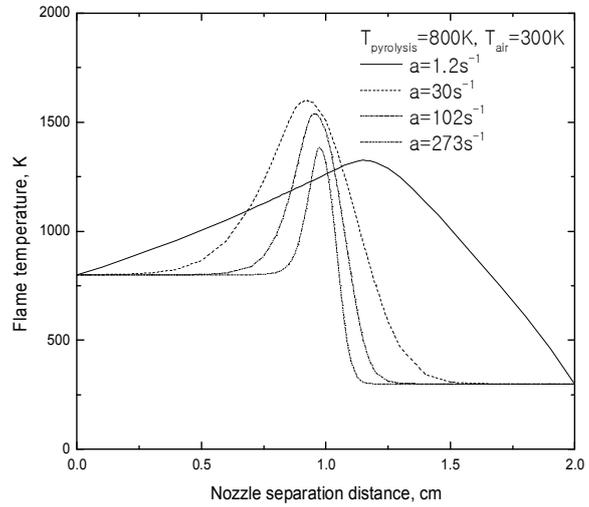
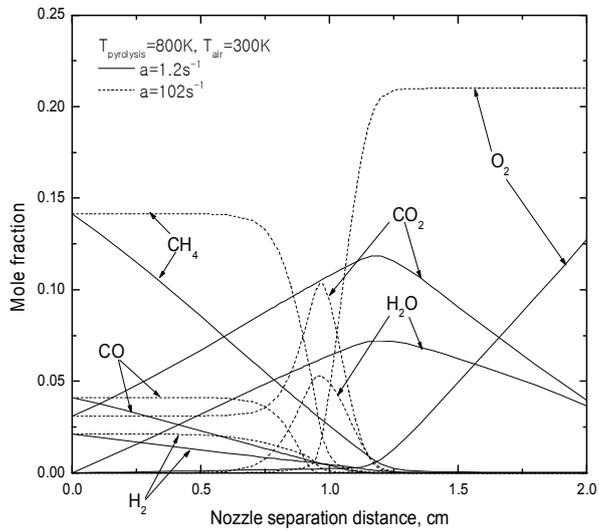


Fig. 3-5-7. Comparison of heat flux with strain rate at optimum burning condition

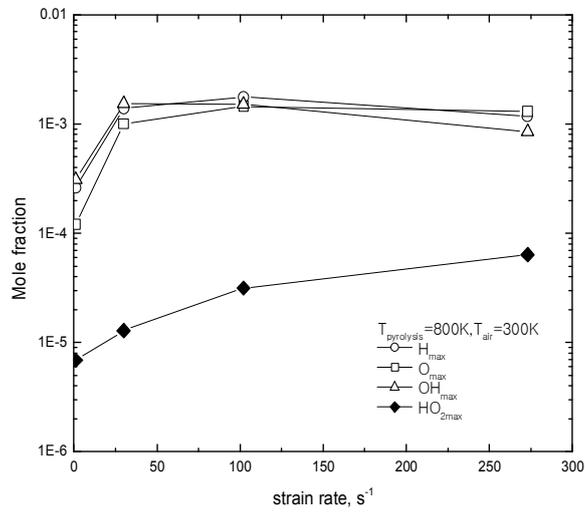


(a)

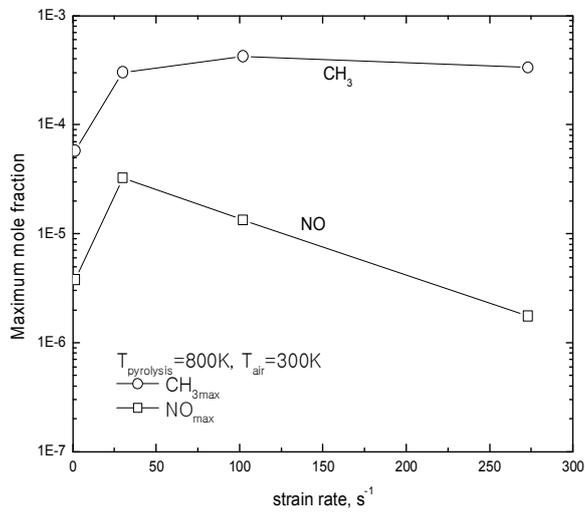


(b)

Fig. 3-5-8 (a) Variation of flame temperature in terms of strain rate. (b) Flame structure of major chemical species in terms of strain rate.

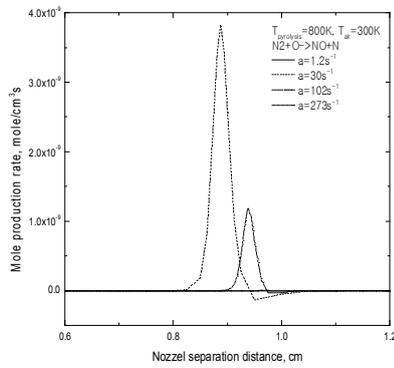


(a)

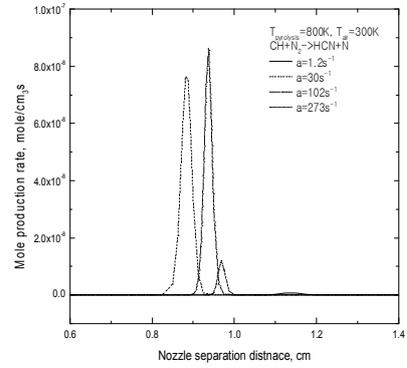


(b)

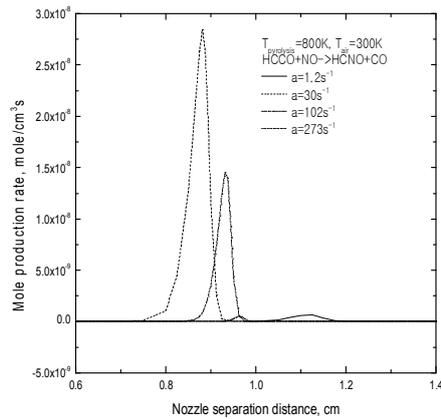
Fig. 3-5-9 (a) Variation of maximum mole fractions of chain carrier radicals with strain rate. 9(b) Variation of maximum mole fractions of minor radicals with strain rate.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3-5-10 (a) Mole production rate of principal thermal NO reaction with strain rate. (b) Mole production rate of principal prompt NO reaction with strain rate. (c) Mole production rate of HCN recycle route reaction with strain rate.

NO 거동에 있어서 초기의 작은 값들은 주로 복사 열손실에 의해 화염 온도의 감소에 기인하며 서서히 증가하다 다시 감소하게 된다. 이러한 스트레인의 증가에 따른 NO의 급격한 감소에 대해서는 이미 잘 알려져 있는 현상이다.

한편 일반적으로 스트레인율이 증가하면 탄화수소계열의 연소 생성물이 급격히 증가하여 prompt NO의 기여가 중요해지게 되는 경우가 종종 있게 된다. 따라서 thermal NO 및 prompt NO의 initiation 반응에 대한 스트레인율에 따른 경향을 파악하는 것은 향후 연소장치 설계에 있어서 연소장치가 다른 경우에 있어서 속도 특성 등의 유동장을 바꾸어 연소 상태를 제어하여 NO를 저감시킬 필요가 있을 경우를 대비하여 평가해보는 것은 중요하다.

$H+O_2 \rightarrow OH+O$ 반응은 global reaction rate에 대한 척도를 나타내고 산화제 측에서 $H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$ 반응과 연료측에서 $CH_4+H \rightarrow CH_3+H_2$ 반응과 H 원자에 대해 경쟁을 하게 된다. chain carrier radical들은 스트레인율의 증가에 따라 증가하다가 소화 한계에 접근함에 따라 H와 O는 급격히 감소하고 OH는 서서히 감소하는 thermal NO 거동은 잘 알려진 바와 같이 화염 온도와 밀접하게 연관된다. 따라서 Fig. 3-5-8(a)에서 이미 예측할 수 있었다. thermal NO 거동의 주요한 반응은 $N_2+O \rightarrow NO+N$ 이며 Fig. 3-5-10(a)는 스트레인율이 증가함에 따라 낮은 스트레인율에서 복사 열손실에 따른 낮은 몰생성율을 나타내고 스트레인율이 증가함에 따라 화염 온도가 최대였던 $a=30s^{-1}$ 에서 최대 몰생성율을 나타낸 후 급격히 감소함을 알 수 있다. 또한 전체적으로 $N_2+O \rightarrow NO+N$ 반응의 몰생성율이 일반적으로 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ 정도를 나타내는 메탄 화염과 비교하여 상당히 낮다는 것을 알 수 있다. prompt NO의 주요한 반응은 $CH+N_2 \rightarrow HCN+N$ 이며 생성된 N은 최종적으로 NO를 형성하거나 N_2 로 환원된다. 한편 Fig. 3-5-9(b)에서 CH_3 의 몰분율이 비교적 높게 형성된 사실로부터 $CH_3 \rightarrow CH_2(s) \rightarrow CH_2 \rightarrow CH$ 혹은 $CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH$ 를 통하여 최종적으로 CH로 산화되는 과정을 연상한다면 CH 몰분율의 무시할 수 없는 크기에 따라 prompt NO의 기여가 비교적 크리라는 것을 유추할 수 있게 한다.

Fig. 3-5-10(b)에서 알 수 있는 바와 같이 Fig. 10(a)의 thermal NO의 주요한 반응 몰생성율에 비해 $CH+N_2 \rightarrow HCN+N$ 반응의 몰생성율이 비교적 높게 형성되고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 메탄 화염을 근거로 한다면 $CH+N_2 \rightarrow HCN+N$ 반응의 몰생성율이 10^{-11} 정도이면 prompt NO의 기여가 무시할 수 없는 것으로 알려져 있다. 그러나 Fig. 10(b)에서 나타나 듯이 전체적으로 $CH+N_2 \rightarrow HCN+N$ 반응의 몰생성율이 10^{-8} 정도의 크기를 나타내고 있어 prompt NO의 중요한 기여를 예측할 수 있다. 반면에 Fig. 3-5-10(c)에서 알

수 있는 바와 같이 HCN recycle rate 반응의 몰생성율도 또한 10^{-8} 정도의 크기로 상당히 크게 나타나고 있어 prompt NO에 의한 NO 생성이 동일한 크기 정도로 다시 NO를 소모하게 됨을 의미한다. 따라서 prompt NO에 의한 생성과 소모는 비슷한 크기를 나타냄으로써 prompt NO는 Fig. 3-5-10(b)에 나타나는 결과만으로는 유려할 상황이 아님을 알 수 있다. 그러나 연소장치가 다른 경우는 연소장치 형태에 따라 prompt NO 생성은 크고 HCN recycle rate 반응의 기여는 작을 수도 있으므로 주의를 요한다. 후자의 경우라면 Fig. 3-5-9(b)에 나타난 NO가 40ppm 이하를 유지할 정도이며 대부분은 thermal NO의 경향을 따르고 있음에도 불구하고 prompt NO에 의한 생성이 상당히 클 수 있음을 나타낸다. 한편, Fig. 3-5-9(b)에서 CH_3 의 몰분율이 높게 나타난다는 점에 착안을 한다면 현재와 같이 개질된 연료를 사용하는 경우에 있어서 CH_2 또한 높게 나타나게 된다. CH_2 는 매연의 precursor로 인식되므로 현재와 같은 개질 연료를 사용하는 경우에 있어서는 매연 생성이 높게 나타날 가능성을 배제할 수 없다. 매연 생성을 감소시킬 수 있는 방법중의 하나는 유동의 체제 시간이 매연생성시간에 비해 짧게 유지시킨다면 매연을 상당히 감소시킬 수 있게 된다. 따라서 본 연구에서 제시하는 바와 같이 개질 온도를 800K, 공급되는 공기 온도를 상온으로 유지하여 연소시키는 경우에 최적 연소 조건이 스트레인율이 30s^{-1} 정도임에도 불구하고 화염 온도의 야간의 손실을 감수하더라도 이러한 값보다는 스트레인율을 증가시킨 약 100s^{-1} 정도로 유지해 준다면 prompt NO에 의한 NO 생성 가능성도 적절히 배제할 수 있고 매연 생성도 상당히 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

2. 연소 최적화 조건

폐비닐의 열분해 재활용과정에서 생성되는 가스는 저급 연료이기 때문에 방향에서는 가스 생성물들의 분석에 기초한 연소장치 설계가 절대적으로 요구되므로 가스 크로마토그래피를 이용하여 성분을 분석하였으며 가스를 실제로 연소장치에서 연소시키는 실험을 통해 연소장치의 최적화를 위한 조건을 얻고자 하였다.

1) 실험장치 및 방법

가) 열분해가스 생성장치

폐비닐을 열분해시켜 생성되는 가스의 농도를 측정하기 위한 열분해 장치는 Fig. 3-5-11과 같다. 열분해 장치는 3개의 챔버와 온도 컨트롤러로 구성되어 있다. 챔버의 재질은 원통형 내열유리로 이루어져 있으며 상하부는 스틸로 구성되어 있다. 챔버 하나의 부피는 약 854ml(내경 80mm, 높이 170mm)이다.

챔버 중심부에는 120W 히터(원통형)가 설치되어 챔버 내부를 300℃까지 가열시킬 수 있다. 또한 열전대(thermocouple, K-type)와 인디케이터를 통해 챔버 내부의 온도를 확인하면서 온도조절이 가능하도록 하였다.

챔버에서 발생된 가스의 누설을 방지하기 위해 테프론 패키징을 설치하였으며 발생가스는 챔버 상부의 포트(port)를 통해 빠져 나가며 포트에 밸브(valve)를 설치하였다.

챔버 내부에 잘게 분쇄된 폐비닐을 가득 채우고 챔버의 내부온도를 300℃로 설정시키고 전원을 공급한다. 열전대 위치의 온도가 70~80℃ 이상이 되면 폐비닐이 열분해가 시작되면서 가스가 발생된다.

챔버에서 발생된 가스는 압력이 매우 낮아서 Fig. 3-5-12와 같은 소형 버블메타(bubble meter, 최소눈금 1ml)를 통해 발생유량을 측정하였다. 발생가스의 농도측정을 위한 실험장치 구성도는 Fig. 3-5-13과 같다. 발생가스의 농도는 Fig. 3-5-14에서 보는 바와 같은 가스 크로마토그래피(Gas-chromatograph, Donam 6200)를 통해 분석하였다.

가스크로마토그래피는 주입되는 시료와 일정한 압력을 가지는 운반기체와의 물리 화학적 특성차를 이용하는 분리 분석기기이다. 가스크로마토그래피는 크게 운반기체, 시료주입부, 분리관, 검출기, 데이터처리시스템으로 나누어진다. 본 실험에서는 헬륨을 운반기체로 사용하였고 기체시료 채취밸브(gas sampling valve)를 장착하여 일정량의 기체를 주입할 수 있도록 하였다. 분리관은 MS-5A와 Hayesep D를 사용하였으며 검출법은 열전도검출법(TCD)을 사용하였으며 dsCHROM프로그램을 통해 분석되어진다.



Fig. 3-5-11 Pyrolysis apparatus



Fig. 3-5-12 Bubble meter

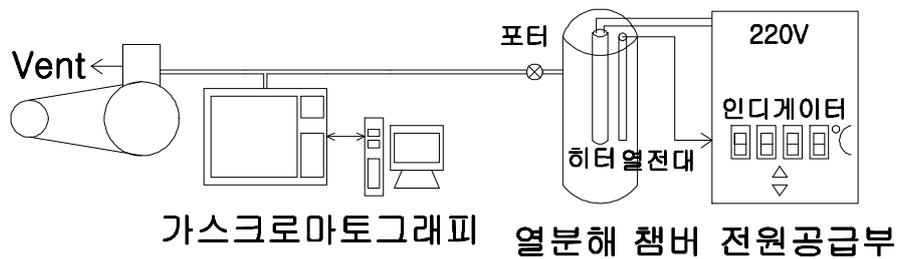


Fig. 3-5-13 Configuration for gas analysis



Fig. 3-5-14 Gas-chromatography

나) 열분해가스 연소로

열분해가스 연소로의 모습은 Fig. 3-5-15와 같으며 그 내부는 Fig. 3-5-16와 같다. 배출부를 제외한 연소로 내부는 원통형 모양(내경 12cm, 높이 37.5cm)이다. 연소로의 하부는 Fig. 3-5-17과 같이 연료 및 공기공급부, 열분해가스 공급부, 파일럿버너부가 설치되어 있다. 그리고 연소로에는 각 위치별로 배기가스를 측정하기 위한 농도 샘플링부와 연소로 온도를 측정하기 위한 열전대가 설치되어 있다.

승온을 위해 연소장치에 공급되는 보조연료는 상용 LPG를 사용하였으며 압력조정기(regulator)와 MFC(mass flow controller)를 통해 유량을 조절하였다. MFC의 제어는 PC를 통해 3.5 l/min로 공급된다.(Fig. 3-5-18) 그리고 압력조정기와 MFC사이에 역화의 위험을 방지하기 위해 유리구슬과 쇠파이프로 채워진 밸브를 설치하였다. 파일럿 버너로는 이동식 부탄가스를 가스토치에 직결하여 사용하였으며 공급량은 약 0.8 l/min이다.

산화제는 압축공기를 사용하였으며 MFC를 통해 적정한 유량으로 조절하였다. 필요한 산화제의 유량을 알아보려고 연료에 대한 완전연소방정식과 이론공기연료비에 따른 유량을 계산하였다.



프로판이 완전연소하기 위해서는 연료 1 l 에 대해 산화제인 공기가 23.8 l 필요하며 부탄이 완전연소하기 위해서는 연료 1 l 에 대해 산화제인 공기가 31 l 필요하다. 연소로에 공급되는 연료의 양이 프로판 3.5 l 와 부탄 0.8 l 이므로 각각 필요한 공기량은 83.3 l 와 24.8 l 이다. 연소로에 공급되는 공기 유량이 108.1 l 일 경우 당량비는 1이 된다.

하지만 실제로 연소로 내부에서는 이론공기연료비만의 공기량으로는 완전연소시키기가 어렵다 이것은 연료와 연소에 필요한 공기중의 산소를 충분히 혼합시키기가 어렵기 때문이다. 따라서 추가적인 공기량이 요구된다. 본 연구에서는 당량비에 맞추어 공기량을 100 l /min에서 180 l /min로 추가적으로 공급하면서 변화시켰다. LPG와 산화제는 연소로에 혼합이 잘 되어 공급되도록 하기 위해 공기공급부의 중심부에서 확산되어 연료와 공기가 미리 혼합되어 공급되도록 하였다.

연소장치의 상단, 중간, 하단부에 3개의 샘플링 프로브가 설치되어 있으며 중간부와 하단부는 연소로 내부에 그리고 상단부는 연소로 배출부에 설치되어 있다. 가스농도 계측은 일산화탄소, 이산화탄소, 산소의 농도를 연소가스분석기 (Horiba MEXA443jk, Fig. 3-5-19)와 가스크로마토그래피(gas chromatograph, Donam 6000)로 계측하였다.

또한 온도측정을 위해 열전대(k-type)를 연소장치에 5군데 설치하여 인디게이터를 통해 계측하였다. 연소장치내의 배기가스의 배출을 원활히 하기 위해 이젝터로 압축공기를 0.5kgf/cm²로 공급하였다. 열분해가스를 발생시키는 챔버와 연소장치는 스틸 배관(내경 20mm)을 통해 직접 연결하였으며 열분해가스를 주입한 경우의 연소생성물의 농도와 온도를 계측 비교하였다.

연소로 하단내부에는 반원모양(직경 12cm, 단면적 56.55cm²)의 축열연소용 세라크올이 설치되어 있다. 최초에는 하단부와 중간부에 2개를 설치하였으나 온도가 충분히 상승하지 않은 경우에 화염이 불안정해지고 초기착화가 어려워 중간부의 세라크올은 제거하였다. 하단부에 설치된 세라크올의 설치 유무에 따른 농도와 온도를 계측하여 비교하였다.



Fig. 3-5-15 Combustor

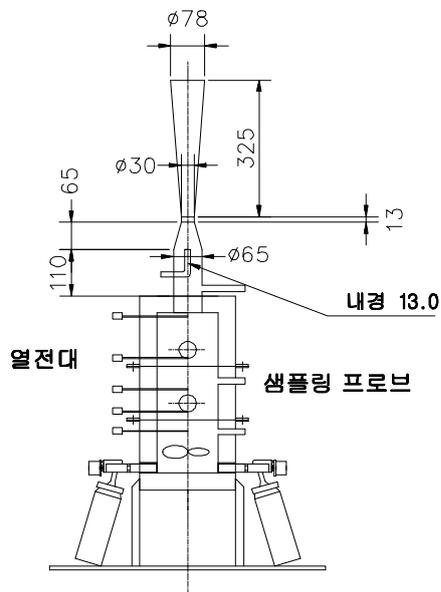


Fig. 3-5-16 Section of combustor

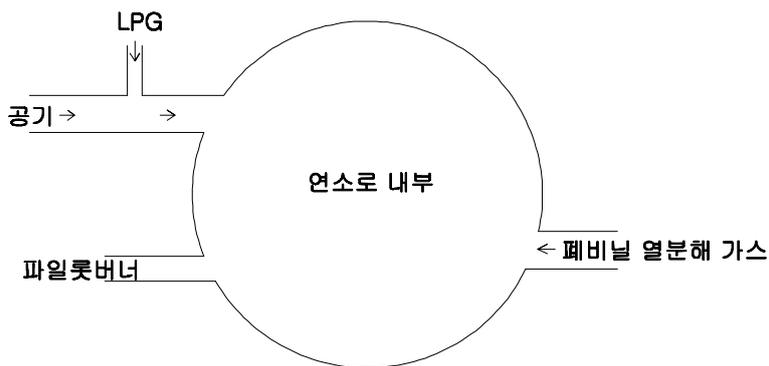


Fig. 3-5-17 Configuration of gas/air supply



Fig. 3-5-18 MFC control program



Fig. 3-5-19 Gas analyzer

2) 실험 결과

연소로에 승운을 위한 보조연료로 LPG를 공급하고 산화제의 유량에 따라서 열분해가스를 주입하지 않은 경우와 주입한 경우의 연소생성물의 농도와 온도

를 계측하여 비교하였다. 연소로에는 배기가스의 계측을 위해 연소장치의 상단, 중간, 하단부에 3개의 샘플링 프로브가 설치되어 있으며 열전대는 상단, 중상단, 중간, 중하단, 하단부에 5개가 설치되어 있다.

Fig. 3-5-20은 연료공급에 의한 연소시 모습이다. 연소로 내의 화염은 밝은 적염으로 매우 활발한 연소를 보인다. 산화제의 유량을 100 l/min 에서 180 l/min 로 변화시키며 공급하였을 때 이젝터로 배출되는 연소 소음을 관찰하면 산화제 유량 약 140 l/min 근처에서 배출소음이 원활함을 느낄 수 있다.

Fig. 3-5-21~Fig. 3-5-24는 폐비닐 열분해가스를 주입하지 않은 경우와 주입한 경우의 연소생성물의 농도와 온도를 계측하여 비교하였다. 조건 #1이 열분해가스를 주입하지 않은 경우이며 조건 #2가 주입한 경우이다.

Fig. 3-5-21은 산화제 유량에 따른 가스크로마토그래피로 계측한 일산화탄소 농도이다. 산화제 유량이 증가됨에 따라 일산화탄소의 농도는 감소됨을 보이고 있으며 산화제 유량이 약 140 l/min 이상에서는 일산화탄소의 농도가 거의 검출되지 않고 있다. 따라서 일산화탄소 농도가 거의 검출되지 않는 산화제 유량 140 l/min 근처에서 연소상태가 좋은 것으로 생각된다. 열분해가스를 주입한 경우에는 하단부와 중간부에서 열분해가스가 함유한 일산화탄소의 농도로 인해 높을 값을 나타내지만 연소후 배출되는 농도는 주입전이나 비슷한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 즉, 열분해가스의 연소는 양호하게 이루어짐을 보인다.

Fig. 3-5-22, 3-5-23은 산화제 유량에 따른 가스분석기에서 계측한 일산화탄소, 산소 농도이다. 가스분석기를 통해 계측된 일산화탄소의 농도는 가스크로마토그래피를 통한 분석의 결과와 일치하고 있다. 산화제 유량이 증가함에 따라 일산화탄소농도가 감소하고 있으며 열분해가스를 주입한 경우에서도 하단부와 중간부에서는 일산화탄소의 농도가 높게 나타내지만 연소후 배출되는 농도는 주입전이나 비슷한 값을 나타내고 있다.

산소의 농도는 산화제의 유량이 증가함에 따라 유량 120 l/min 를 지나며 급격히 증가됨을 나타내고 있다. 열분해가스가 주입된 경우에는 산소의 농도는 낮아진다. 즉, 열분해가스의 연소로 인해 산소가 소모됨을 알 수 있다.

Fig. 3-5-24는 산화제 유량에 따른 연소로 온도이다. 산화제의 유량이 증가함에 따라 유량 $120\text{ l/min}\sim 140\text{ l/min}$ 부근에서 연소로 내부의 온도가 높게 나

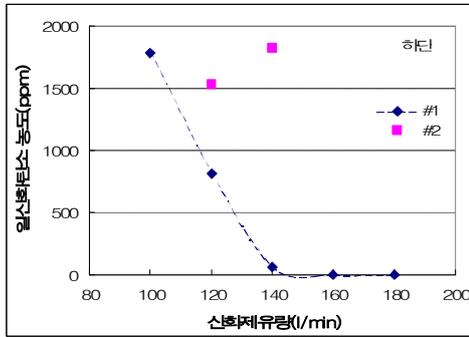
타나고 있다. 최고 온도값은 유량 140 l/min 에서 904°C 이다.

이산화탄소농도가 높은 것은 연소상태가 좋은 경우를 나타내므로 앞에서 일산화탄소의 농도가 낮고 이산화탄소의 농도가 높은 영역은 유량 약 $120\text{ l/min} \sim 140\text{ l/min}$ 이다. 또한 이 영역에서 연소로의 온도가 가장 높게 나타나고 있어 연소상태가 가장 좋은 것으로 생각된다. 이는 열분해가스를 주입한 경우에도 거의 유사함을 보인다.

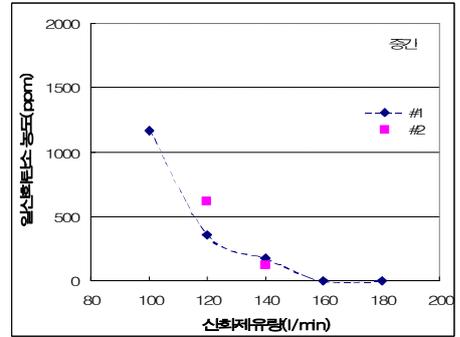
Fig. 3-5-25는 연소로 내부의 온도에 따른 일산화탄소 발생농도를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 연소로의 온도가 상승함에 따라 일산화탄소의 농도는 급격히 감소함을 알 수 있다. 즉, 연소로의 온도 유지는 일산화탄소의 저감에 매우 중요한 인자임을 나타낸다.



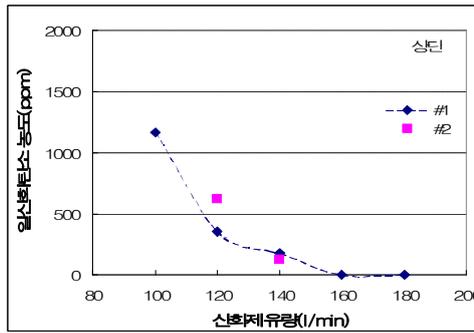
Fig. 3-5-20 Flame in combustor



(a) lower part

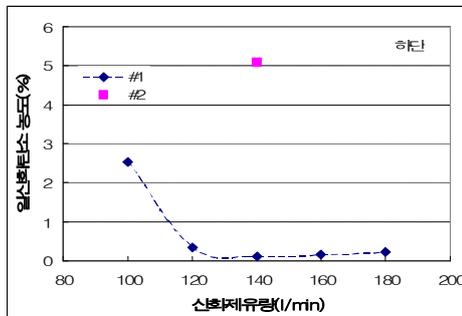


(b) middle part

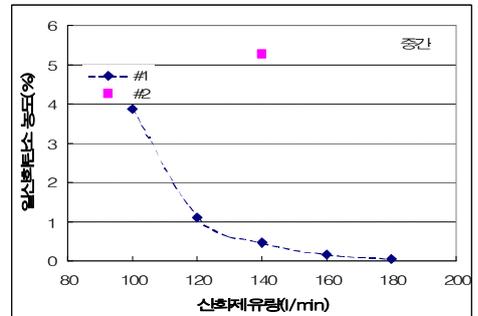


(c) upper part

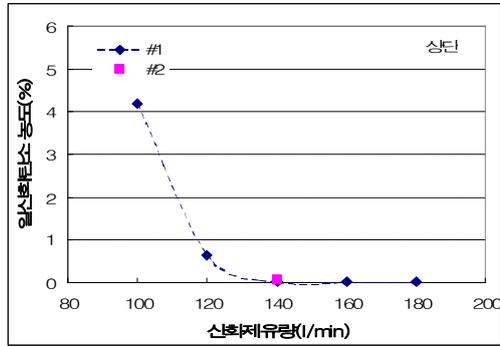
Fig. 3-5-21 CO concentration (gas-chromatography)



(a) lower part

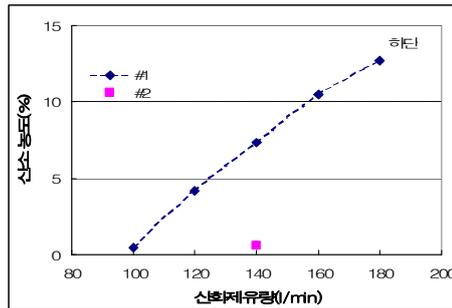


(b) middle part

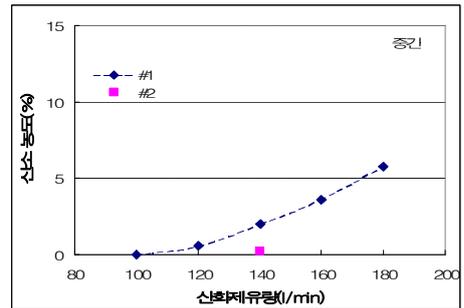


(c) upper part

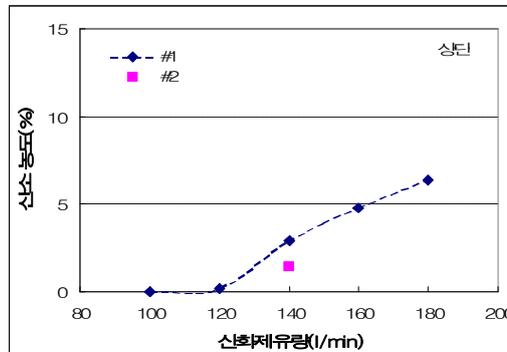
Fig. 3-5-22 CO concentration (gas analyzer)



(a) lower part

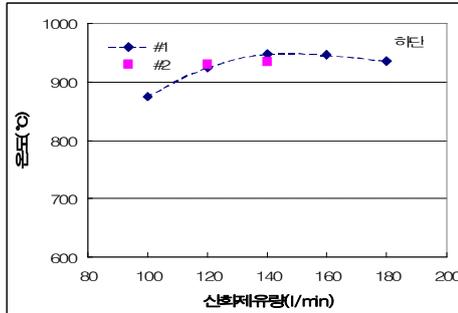


(b) middle part

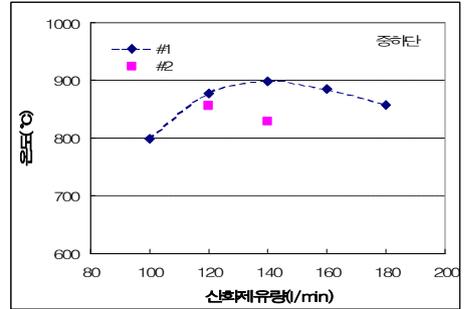


(c) upper part

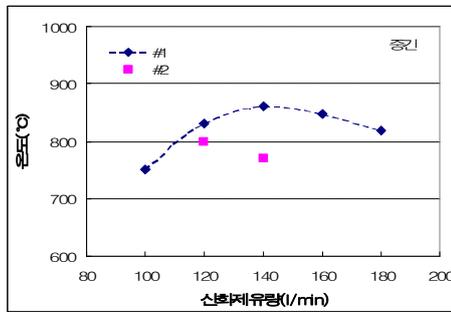
Fig. 3-5-23 O₂-concentration (gas analyzer)



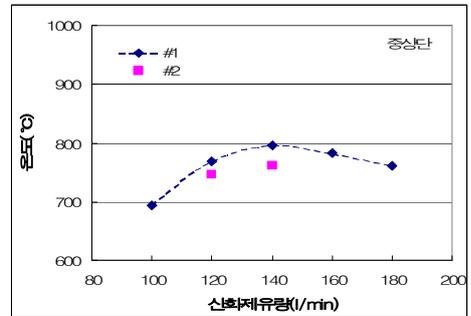
(a) lower part



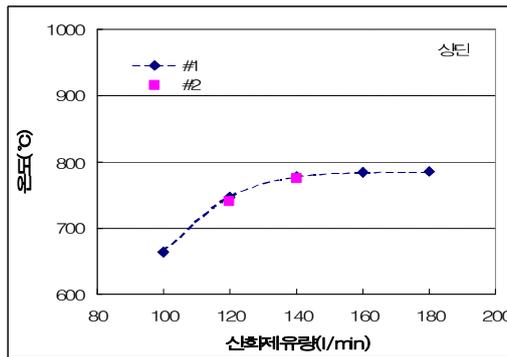
(b) mid of lower and middle part



(c) middle part



(d) mid of upper and middle part



(e) upper part

Fig. 3-5-24 Temperature in combustor

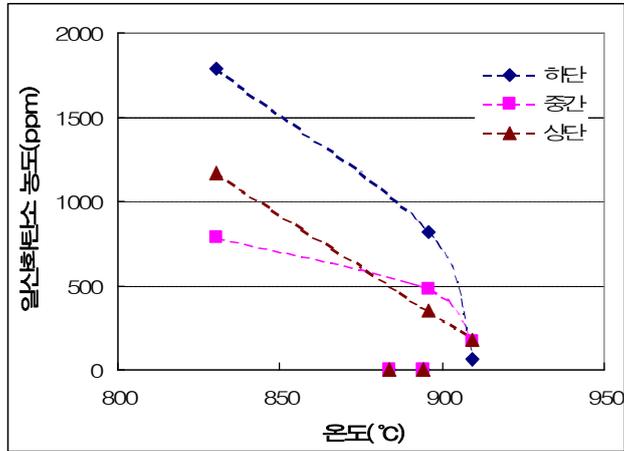


Fig. 3-5-25 CO concentration profiles with temperature in combustor

이상과 같은 실험결과를 요약하면, 산화제 유량이 증가됨에 따라 일산화탄소의 농도는 감소됨을 보이고 있으며 산화제 유량이 약 140 l/min 이상에서는 일산화탄소의 농도가 거의 검출되지 않고 있다. 열분해가스를 주입한 경우에는 하단부와 중간부에서 열분해가스가 함유한 일산화탄소의 농도로 인해 높을 값을 나타내지만 연소후 배출되는 농도는 주입전이나 비슷한 값을 나타내고 있다. 또한, 일산화탄소의 농도가 낮고 이산화탄소의 농도가 높은 영역은 유량 약 120 l/min ~ 140 l/min이다. 또한 이 영역에서 연소로의 온도가 가장 높게 나타나고 있어 연소상태가 가장 좋은 연소조건임을 알 수 있다. 즉, 열분해가스의 연소에 있어서 연소로의 온도 유지와 산화제 유량의 적정량 공급이 미연 일산화탄소의 저감에 중요한 조건임을 알 수 있다.

제6절 건식 폐비닐 열분해 재활용 시스템 시작품 설계/제작/설치 및 제품 생산

1. 시스템 설계

1) 설계 조건

연구계획서 상의 목표 용량인 시간당 500 kg 용량의 열분해 용융 압출장치 시작품 설계의 조건을 정리해 보면 다음과 같다.

앞 절에서 열분해 압출 실험 결과 폐비닐은 파쇄된 폐비닐의 평균 수분 함유율은 25.66wt%이었으므로 설계 대상 폐기물의 조성은 다음과 같이 결정할 수 있다.

- 비닐분 (가연분) : 56.00wt% (기타 성분 2.59% 포함)
- 수분 : 25.66wt%
- 불연분 : 18.34wt%

여기서 기타성분 2.59%는 불연분에 포함하여 설계 계산을 위한 폐비닐의 원소 조성은 다음과 같이 결정하였다.

Table 3-6-1 Averaged composition of waste vinyl

구분	C	H	O	N	S	수분	회분	계
평균 wt%	45.45	7.71	0.24	0.01	0.00	25.66	20.93	100.00

2) 열분해 용융 압출기의 설계

농촌 폐비닐 1 kg 중의 수분 증발에 필요한 열량은 수분 함유율이 25.66wt% 이므로,

- 투입부 온도를 0℃로 가정하면, 100℃까지의 가열에 필요한 열량은,

$$0.2566 \text{ kg} \times 1 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C} \times 100^\circ\text{C} = 25.66 \text{ kcal}$$

- 증발잠열 : $539 \text{ kcal/kg} \times 0.2566 \text{ kg} = 138.3 \text{ kcal}$

- 100℃에서 가열온도인 250℃까지의 가열에 필요한 열량은, 이 구간의 평균 비열 0.476 kcal/kg℃를 사용하여,

$$0.2566 \text{ kg} \times 0.476 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C} \times (250-100)^\circ\text{C} = 18.32 \text{ kcal}$$

따라서, 폐비닐 1 kg 중의 수분 가열에 필요한 열량은 182.28 kcal 이므로 500 kg/hr용량에서 수분의 증발 및 가열에 필요한 열량은 91,140 kcal/hr이 된다.

폐비닐 1 kg 중의 이물질 가열에 필요한 열량은 이물질 함유율이 20.93 %

이므로, 250℃까지의 가열에 필요한 열량은,

$$0.2093 \text{ kg} \times 0.33 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C} \times 250^\circ\text{C} = 17.27 \text{ kcal}$$

따라서, 500 kg/hr용량에서 이물질 가열에 필요한 열량은 8,634 kcal/hr이 된다.

나머지 53.41%의 페비닐의 가열에 필요한 열량은, 페비닐의 용융 온도가 138℃, 비열: 0.55 kcal/kg℃, 용해열: 55~66 kcal/kg 이므로 페비닐분 0.5341 kg을 완전히 용융 시키기 위해서 필요한 열량은

$$0.5341 \text{ kg} \times 0.55 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C} \times 138^\circ\text{C} + 0.5341 \text{ kg} \times 66 \text{ kcal/kg} = 75.79 \text{ kcal}$$

138℃에서부터 250℃까지의 가열에 필요한 열량은, 이 온도 구간에서 완전한 액체상태가 아닌 겔의 상태이므로 고체상태의 비열과 동일하게 취급할 수 있으므로,

$$0.5341 \text{ kg} \times 0.55 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C} \times (250-138)^\circ\text{C} = 32.90 \text{ kcal}$$

따라서, 페비닐 1kg 중의 비닐분을 운전 온도까지 가열하는데에 필요한 열량은 108.69 kcal이 된다. 500 kg/hr의 용량에 대해서는 54,345 kcal/hr이 된다.

따라서, 페비닐 500 kg/hr의 용량에 필요한 가열량은 총 154,119 kcal/hr = 179 kW가 된다.

본 연구에서는 이 시스템에 있어서 가열용 히터의 부분 손상 문제로 인한 안전 여유율 20%을 고려하여 216 kW의 전열기를 장착하기로 결정하였다.

다음 스크류의 설계에서는 투입부와 용융부는 피치를 각각 달리하도록 하였다. 투입부는 페비닐의 투입이 용이하도록 골 부분의 간격을 250 mm로 하였으며, 산의 부분은 두께를 25 mm로 하여 다른 부분보다 강하게 하였다. 산의 높이는 50 mm로 하였다. 용융부의 산의 두께는 22 mm로 하고 두 스크류가 결합되었을 때의 간격은 8 mm로 하였다.

가스 배출부에는 산의 높이를 40 mm로 낮추어 설계하였다. 스크류의 직경은 골 부분이 100 mm, 산의 부분이 200 mm가 된다.

스크류의 회전수는 생산성을 최대로 올릴 수 있어야 하므로 최대 60 rpm까지 회전할 수 있도록 하였다. 스크류부의 길이는 투입부 900 mm, 이 후 가스 배출부까지의 용융부 1890 mm, 가스 배출부 650 mm, 후 용융 압출부를 1520 mm로 하여 총 4960 mm로 설계하였다.

3) 연소 설계

Table 3-6-1의 설계 대상 폐비닐에 대하여 생성되는 열분해 가스를 연소시키기 위한 연소실의 설계를 위하여 연소 계산을 행하면 다음과 같다.

<연소 계산>

항목 조성	저위발열량 (kcal/kg)	연소가스량 (Nm ³ /kg)	이론산소량 (Nm ³ /kg)	이론질소량 (Nm ³ /kg)	이론 건가스량 (Nm ³ /kg)	이론 수증기량 (Nm ³ /kg)
C=45.45%	$0.4545 \times 8100 = 3681.4$	$0.4545 \times 1.867 = 0.848$ (CO ₂)	$0.4545 \times 1.867 = 0.848$	$0.4545 \times 7.02 = 3.190$	0.848 (CO ₂)	
H=7.71%	$0.0771 \times 28700 = 2212.8$	$0.0771 \times 11.19 = 0.863$ (H ₂ O)	$0.0771 \times 5.6 = 0.432$	$0.0771 \times 21.1 = 1.627$		0.863 (H ₂ O)
O=0.24%	$-(0.0024) \times 28700 = -68.9$		$-0.0024 \times 0.7 = -0.002$	$-0.0024 \times 2.63 = -0.006$		
N=0.01%				$0.0001 \times 0.8 = 0.000$	4.811 (N ₂)	
S=0.00%						
H ₂ O=25.66%	$-0.2566 \times 600 = -154.0$	$0.2566 \times 1.244 = 0.319$ (H ₂ O)				0.319 (H ₂ O)
회분=20.93%						
합계	5671.3	2.03	1.278	4.811	5.659	1.182

- 이론공기량 $A_0 = \text{이론산소량} / 0.21 = 1.278 / 0.21 = 6.09 \text{ (Nm}^3/\text{kg)}$
- 이론가스량 $G_3 = \text{이론건가스량} + \text{이론 수증기량}$
 $= 5.659 + 1.182 = 6.841 \text{ (Nm}^3/\text{kg)}$

- 실제 공기량 A = 이론공기량 × 공기비

$$= 6.09 \times 1.2 = 7.428 \text{ (Nm}^3\text{/kg)}$$
- 실제 가스량 G = 이론가스량 + 실제공기량 - 이론공기량

$$= 6.841 + 7.428 - 6.09 = 8.179 \text{ (Nm}^3\text{/kg)}$$

앞의 실험에서 수분이 있는 경우 폐비닐 양의 평균 6%가 가스로 전환되므로, 500 kg/hr의 용량에서 실제 가스량을 구하면, 이물질 및 수분을 제외한 비닐분은 53.41% 이므로 이 중 6%의 가스 전환분에 대해서 연소 시에 발생하는 실제 가스량은,

$$500 \text{ kg/hr} \times 0.5341 \times 0.06 \times 8.179 \text{ Nm}^3\text{/kg} = 131.1 \text{ Nm}^3\text{/hr이 된다.}$$

이를 착화 온도인 500℃로 가열하는 데에 필요한 열량은 연소가스의 평균 비열을 0.34 kcal/Nm³℃로 추산하여,

$$131.1 \text{ Nm}^3\text{/hr} \times 0.34 \text{ kcal/Nm}^3\text{℃} \times 500\text{℃} = 22,287 \text{ kcal/hr}$$

다음, 투입 총량의 25.66%가 수증기로 전환되어 열분해 가스에 함유되므로, 500 kg/hr의 용량에서 수증기로 전환된 양은,

500 kg × 0.2566 = 128.3 kg 이다. 상압, 100℃에서 수증기의 비체적은 약 1.673 m³/kg 이므로

$$128.3 \text{ kg/hr} \times 1.673 \text{ m}^3\text{/kg} = 214.6 \text{ m}^3\text{/hr 가 된다.}$$

상압에서 증발한 수증기를 850℃까지 가열하는데에 필요한 열량은,

$$128.3 \text{ kg/hr} \times 0.515 \text{ kcal/kg℃} \times (850-100) \text{℃} = 49,555 \text{ kcal/hr}$$

따라서, 가스와 수증기의 가열에 필요한 전열기의 용량은,

$$71842 \text{ kcal/hr} = 83.0 \text{ kW}$$

이 값은 열분해가스의 발열량을 고려하지 않은 양이므로 열분해가스의 발열량을 고려하여 80 kW의 전열기를 연소실에 설치하면 된다.

다음, 체류시간을 고려하여 연소실의 체적을 구한다. 총 발생가스량은, 먼저 열분해 가스의 연소에서 발생하는 배가스량 131.1 Nm³/hr에 대하여

연소실 출구온도 850℃에서

$$131.1 \times \frac{273.2+850}{293.2} = 502.2 \text{ (m}^3\text{/hr)} = 0.139 \text{ (m}^3\text{/s)} \text{ 이고,}$$

수증기는 850℃에서 비체적이 약 5.05 m³/kg 이므로,

$$128.3 \text{ kg/hr} \times 5.05 \text{ m}^3\text{/kg} = 647.9 \text{ (m}^3\text{/hr)} = 0.180 \text{ (m}^3\text{/s)}$$

따라서, 연소실에서 발생하는 가스의 총량은 $0.319 \text{ (m}^3/\text{s)}$ 가 된다. 연소에 필요한 평균 체류시간 1초로 할 경우 필요한 연소실의 체적은 0.319 m^3 이 된다. 연소실은 원통형으로 할 경우에는 여유율을 고려하여 지름 540 mm, 높이 1,800 mm의 크기로 할 수 있다.

4) 사이클론의 설계

앞에서 발생가스의 총량은 850°C 에서 $0.319 \text{ (m}^3/\text{s)}$ 이므로 그대로 사이클론에 유입되는 것을 가정하여, 사이클론의 몸통부 직경을 D_b 라 하면 압손이 크지 않은 중효율 사이클론 입구의 치수는 다음과 같은 비례로 설계된다.

- 유입구높이 $H_i = 0.6 D_b$
- 유입구 폭 $W_i = 0.2 D_b$

따라서, 입구유속은 17 m/sec 로 하여 설계하면,

$$D_b = 0.405 \text{ m} = 405 \text{ mm}$$

여유율을 두어 D_b 는 410 mm 로 결정한다.

중효율 사이클론에서 몸통직경을 1로 할때의 각부의 비례치수는 다음과 같다.

- 입구높이 $H_i = 0.6 D_b = 246 \text{ mm}$
- 입구 폭 $W_i = 0.2 D_b = 82 \text{ mm}$
- 출구직경 $d_o = 0.5 D_b = 205 \text{ mm}$
- 출구돌출부높이 $H_o = 0.7 D_b = 287 \text{ mm}$
- 몸통높이 $H_b = D_b = 410 \text{ mm}$
- 원추부높이 $H_c = 2 D_b = 820 \text{ mm}$
- 원추정점의 직경 $d_c = 0.4 D_b = 164 \text{ mm}$
- 원추부와 분진함사이의 높이 $H_h = (0.4 \sim 0.5 D_b) = 164 \sim 205 \text{ mm}$
- 분진함 높이 : 주변 상황에 따라 조정

5) 도면

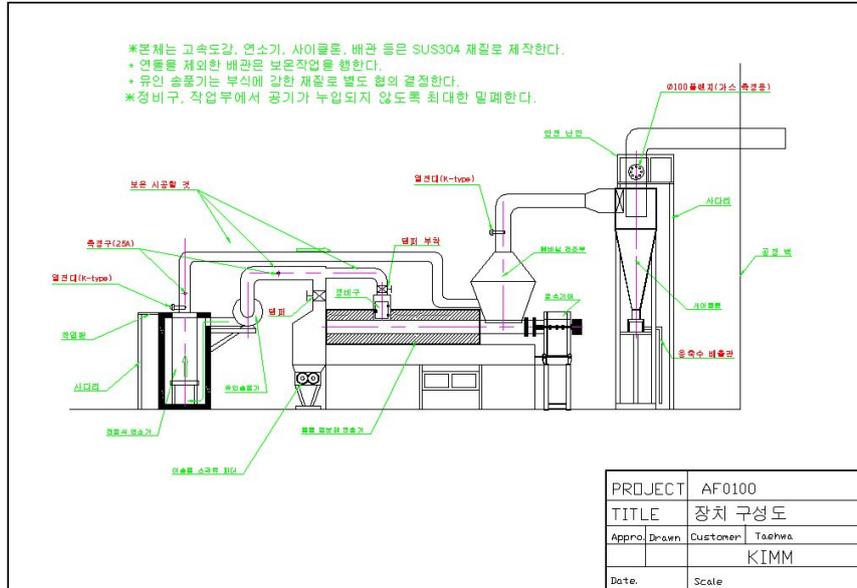


Fig. 3-6-1 System layout

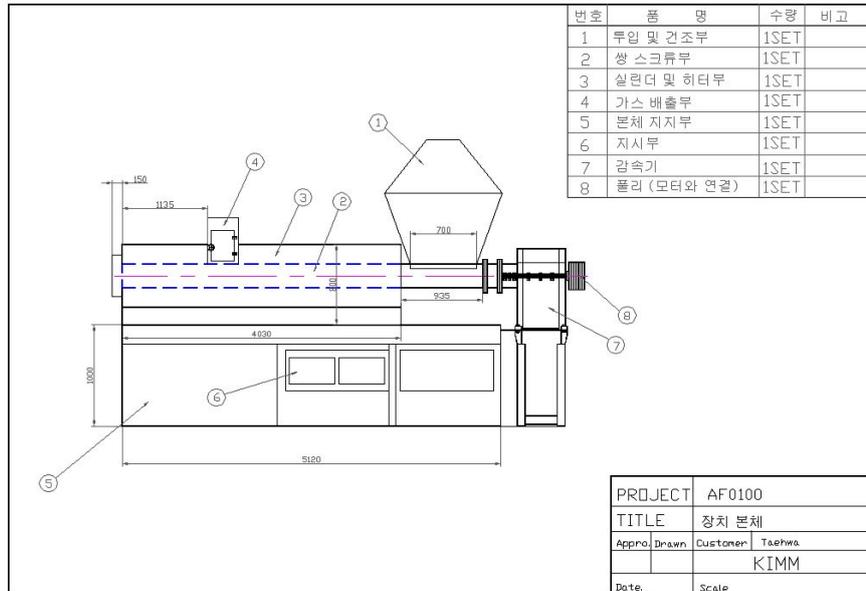


Fig. 3-6-2 Main body

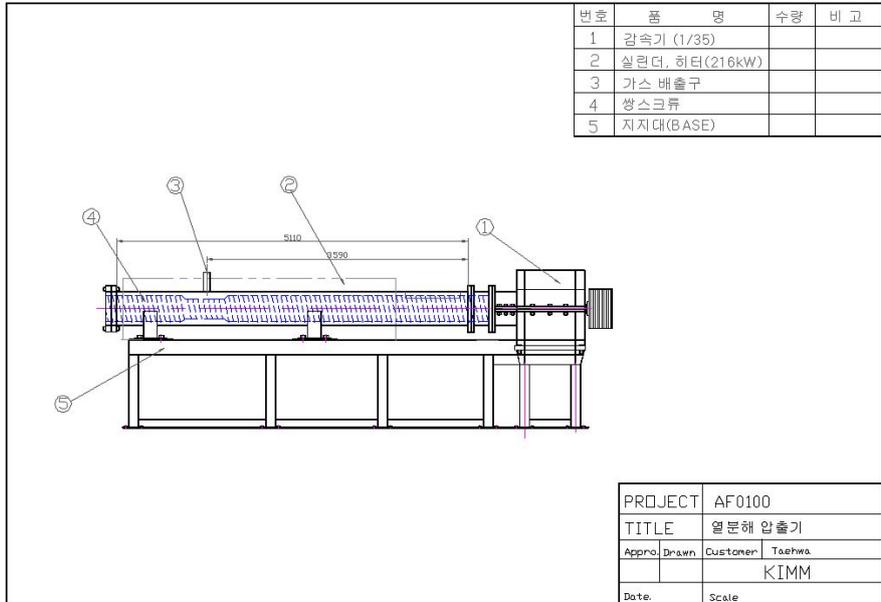


Fig. 3-6-3 Cylinder and screw

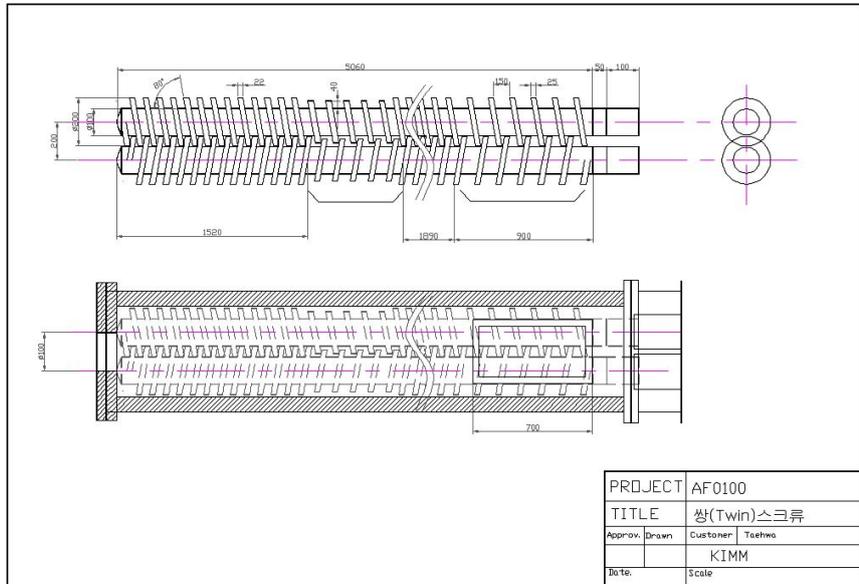


Fig. 3-6-4. Main twin screw

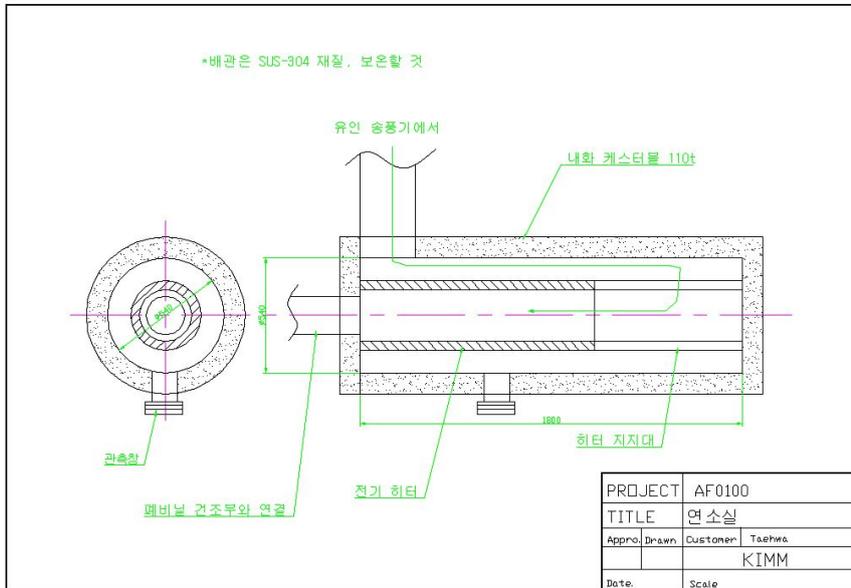


Fig. 3-6-5 Combustor

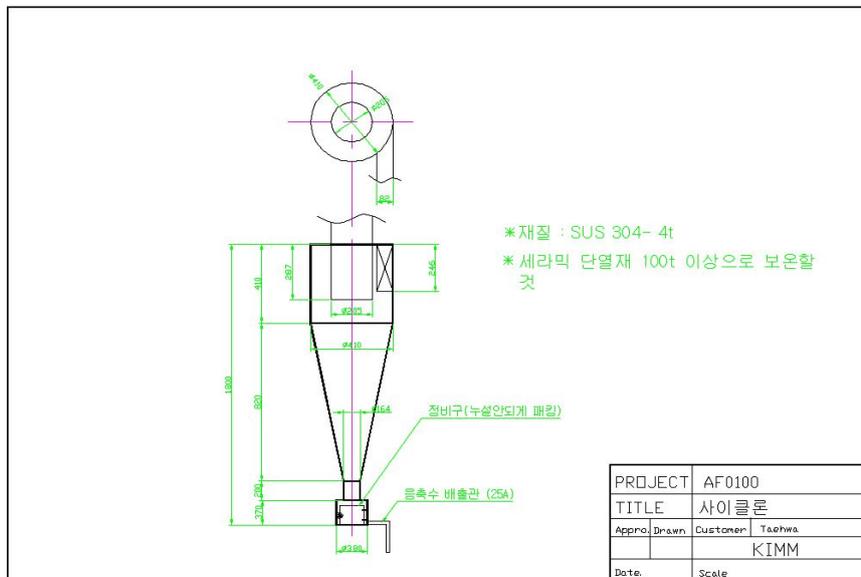


Fig. 3-6-6 Cyclone

2. 시스템 제작 및 설치

1) 전열형 시스템

시작품의 제작 및 설치 사진을 Fig. 3-6-7에서부터 Fig. 3-6-17에 게재하였다. Fig. 3-6-7의 사진에서 우측에서부터 구동용 전동기, 감속기, 투입부, 실린더, 배출부와 연소장치 및 사이클론으로 구성되어 있으며, 연소장치는 80 kW의 전열을 이용하여 가스를 산화시키도록 하였다. 투입부에는 연소장치에서 나오는 배가스의 현열을 이용하여 폐비닐을 건조시키도록 되어 있다. 투입부에서 수분을 함유한 배가스는 사이클론에서 냉각 응축되면서 수분을 배출하고 나서 배기된다. 사이클론의 응축수는 배관을 통하여 배출되도록 하였다.

본 시스템의 본체에서 핵심부품인 쌍스크류(twin screw)는 Fig. 3-6-8에서부터 Fig. 3-6-11에서 보는 바와 같이 재질을 SACM강(Al-Cr-Mo합금강)으로 하여 가공 작업 및 20일에 걸친 열처리 작업을 완료하여 본체에 장착하였다.

이 스크류는 Fig. 3-6-12에서 보는 바와 같이 300 Hp의 전동기와 1/35의 감속기를 통해 최대 60 rpm까지 구동이 가능하도록 되어 있으며 Fig. 3-6-13의 실린더에는 216 kW의 밴드 히터를 장착하였다. Fig. 3-6-14에는 내화단열재로 보온되어 있는 연소실을, Fig. 3-6-15는 제작 설치된 사이클론의 형태를 보여 준다. Fig. 3-6-16과 Fig. 3-6-17에서 보는 바와 같이 주 쌍스크류에서 배출되는 켈은 다시 배출부에서 연결되는 이송용 쌍스크류를 통과하여 최종단으로 배출되도록 하였다. 이는 주 스크류에서 가열온도를 너무 높게 되면 폐비닐의 열분해되는 비율이 증가하여 가스량이 많아지게 되고 수율이 감소하게 되므로 온도를 낮추어 조업이 가능하도록 하여 2차적으로 한번 더 균질하게 열분해 용융 압출시켜 제품의 품질을 향상시킴과 동시에 주스크류의 배출부에서 가스를 용이하게 포집하여 연소시킬 수 있도록 하기 위함이다.

이송용 스크류는 주 스크류와 달리 미분쇄 기능이 없이 켈을 이송만 할 수 있도록 나사산을 밴드형으로 가공하여 일반적인 스크류 피더(screw feeder)와 같은 형태로 몸체에 용접 부착하였다. 제어반은 작동 상황을 알 수 있는 표시(display)부와 제어(control)부로 구분하였다. 표시부에는 사용되고 있는 밴드 히터부에 점등되도록 하였으며, 전류계를 장착하여 사용 전류를 확인할 수 있도록 하였다.



Fig. 3-6-7 Electric heater type waste vinyl recycling facility



Fig. 3-6-8 Twin screw (1)



Fig. 3-6-9 Twin screw (2)



Fig. 3-6-10 Twin screw (3)



Fig. 3-6-11 Twin screw setting

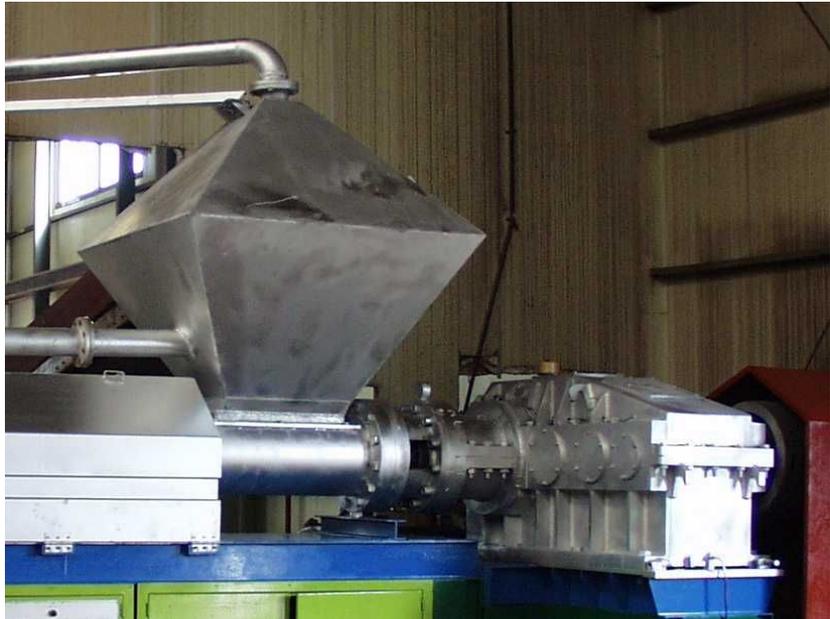


Fig. 3-6-12 Feeding hopper and driving gear



Fig. 3-6-13 Cylinder and Heating device



Fig. 3-6-14 Combustor



Fig. 3-6-15 Cyclone



Fig. 3-6-16 Discharging part



Fig. 3-6-17 Twin screw for discharging

2) 개량형 시스템

앞에서 제작 설치한 시스템의 제작 설치 및 시운전 결과 폐비닐의 처리와 제품 성형을 위한 켈의 생산은 예상한 바대로 운전이 이루어졌으나 본 설비를 양산하여 보급하기에는 미흡한 몇가지 문제점이 도출되었다.

먼저 5m 길이의 맞물리는 스크류의 제작에 있어서 SACM강(Al-Cr-Mo합금강) 소재의 크기에 비한 가공의 정밀도, 20일에 걸친 열처리 등의 과정에서 비용이 증가하는 문제가 설비의 단가를 상승시키는 요인이 되었으며, 전체 길이에 대하여 216kW의 전기 가열방식을 채용하고 동시에 연소실의 가열도 전기 히터 80kW를 사용함에 따라 운전 비용의 증가 문제가 발생하였다.

또한, 가동 과정에서 폐비닐이 열분해되면서 발생하는 가스의 배출부가 스크류의 중간 위치에 설치되어 있는데, 이 부분으로 일부 용융된 켈이 배출되면서 타르와 수분의 일부가 누출되는 현상이 발생하였다. 이는 직선으로 이루어진 5m 길이에서 용융 압출되면서 압력이 걸리는 폐비닐 켈을 스크류의 구조적인 변화만으로는 완전히 다음 단으로 흡인하는데 다소 무리가 있음을 의미한다. 다른 하나는 가스를 연소시킨 후의 여열을 건조에 이용하기 위하여 투입부로 이송시키고 있는데 건조효과에 비하여 통풍 효율의 저하가 상대적으로 커져서 가스의 누설량이 증가하는 문제가 발생하였다.

그러나, 이러한 사안들은 치명적인 것이 아니므로 약간의 수정만으로 참여기업에서 폐비닐을 처리하여 제품을 생산하는 데에는 전혀 문제가 되지 않았다. 다만, 본 재활용 설비를 수요처에 보급하기 위하여서는 보다 제작과 사용에 있어서 보다 경제적이고 실용적인 시스템이 요구되었으므로 본 시스템을 개량하여 보급형 시스템을 재설계하여 제작하였다. 설계 계산 및 인자들은 앞에서 정리되었으므로 이를 이용하여 폐비닐의 처리과정에서 발생하는 가스를 직접 가열에 이용하여 운전 비용을 감소시키고 공해 배출을 차단하는 방향으로 개량 시스템을 설계 제작하였다.

이와 같이 열분해 가스의 연소열을 이용할 수 있는 전제조건은 가장 중요한 것이 공해 물질의 거동이다. 시스템의 운전 과정에서 연소실에서 배출되는 배기가스를 Eurotron Co.의 Greenline II 모델 연소가스 분석기를 이용하여 분석한 결과 Fig. 3-6-18에서 보는 바와 같이 산소 12% 환산 결과에서 CO는 90 ppm을 넘지 않고 있다. 환경기준치가 600ppm임을 감안하면 CO의 배출에 대

GreenLine II	GreenLine II	GreenLine II
13:54:25 21/07/04 W	13:56:41 21/07/04 W	13:57:34 21/07/04 W
Fuel Type : Coal	Fuel Type : Coal	Fuel Type : Coal
O ₂ : 15.9 %	O ₂ : 15.1 %	O ₂ : 15.3 %
CO : 43 PPM	CO : 55 PPM	CO : 49 PPM
CO ₂ : 4.5 %	CO ₂ : 5.2 %	CO ₂ : 5.0 %
Teas: 213 °C	Teas: 182 °C	Teas: 194 °C
Tamb: 37 °C	Tamb: 37 °C	Tamb: 37 °C
Eff: 73.8 %	Eff: 81.3 %	Eff: 79.0 %
λ : 4.11	λ : 3.55	λ : 3.67
CO : 43 PPM	CO : 55 PPM	CO : 49 PPM
NO _x : 18 PPM	NO _x : 23 PPM	NO _x : 23 PPM
SO ₂ : 2 PPM	SO ₂ : 2 PPM	SO ₂ : 2 PPM
O ₂ Ref : 12 %	O ₂ Ref : 12 %	O ₂ Ref : 12 %
CO : 77 PPM	CO : 85 PPM	CO : 78 PPM
NO _x : 32 PPM	NO _x : 35 PPM	NO _x : 36 PPM
SO ₂ : 4 PPM	SO ₂ : 3 PPM	SO ₂ : 3 PPM

Fig. 3-6-18 Analyzed results of exhaust gas

한 문제는 없으며 동시에 NO_x의 경우에도 40 ppm을 초과하지 않고 있어 환경기준치인 200ppm에 대하여 아주 양호한 수준이다.

특히, 대상 폐기물인 농업용 폐비닐이 PE 성분임을 감안하면 기존의 측정결과에서 유추해 볼 때 다이옥신의 배출문제로 우려하지 않아도 될 것으로 판단되었다. 물론 다이옥신은 전문기관에 의뢰하여 측정 분석이 계획되어 있으므로 측정 결과에 따라 배가스 후처리 시스템의 보완 여부가 결정될 것이다.

개량형 시스템의 제원은 다음과 같다.

○ 1차 처리부

- 용도 : 폐비닐의 건조 및 열분해
- 열원 : 초기 승온용 버너 이용, 정상상태 열분해 가스 열량 보조
- 실린더 길이 : 3000mm
- 실린더 외경 : 480mm
- 스크류 구동 모터 : 75kW (100Hp)
- 버너 용량 : 경유 15.5 l/hr(승온 시), 8 l/hr (정상 상태)
- 회전수 : 20rpm

○ 2차 처리부

- 용도 : 겔의 균질화
- 열원 : 전열 히터 30kW
- 실린더 길이 : 2000mm
- 실린더 외경 : 480mm
- 스크류 구동 모터 : 45kW (60Hp)
- 회전수 : 30rpm

이와 같이 폐비닐은 별도의 건조과정없이 투입되어 1차 처리부에서 건조 및 열분해를 거치면서 발생한 가스를 중간 연결부에서 배출시키는 방식을 사용함으로써 기계 전체의 부하와 함께 소요 전력량을 대폭 감소시켰다. 1차 제작 시스템의 구동모터가 300Hp이었으므로 구동 전력은 거의 절반 수준이며, 정상상태에서 버너에 사용되는 연료는 동력으로 환산하면 90kW수준이므로 1차 시스템에서 사용된 216kW의 전력에 비하여 55% 수준이다. 이는 물론 1차 시스템의 여유율을 높여 설계한 것을 감안하더라도 전체 소요 동력에서 상당히 유리한 점을 제공한다. 개량형 시스템의 도면과 제작 사진을 다음의 Fig. 3-6-19에서부터 Fig. 3-6-26까지에 개재하였다.

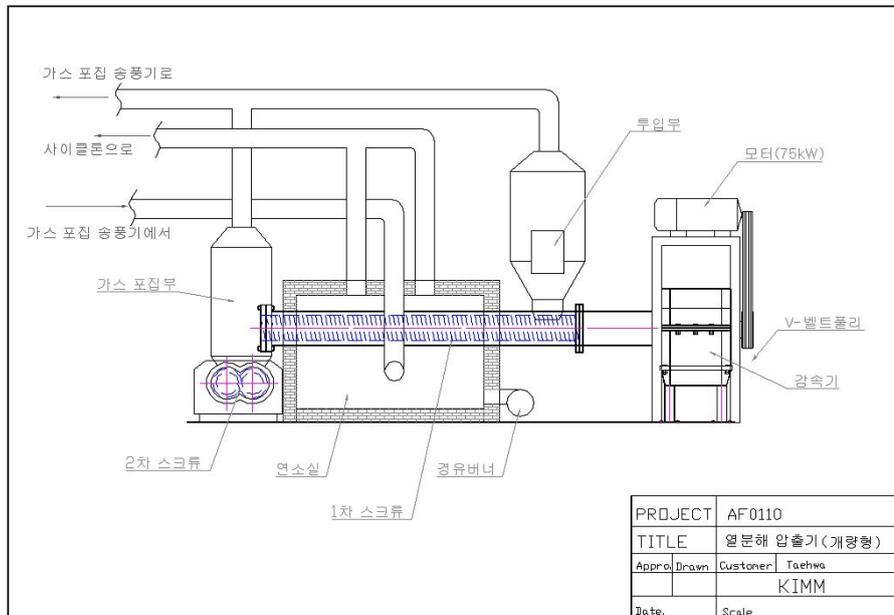


Fig. 3-6-19 Improved model of recycling facility

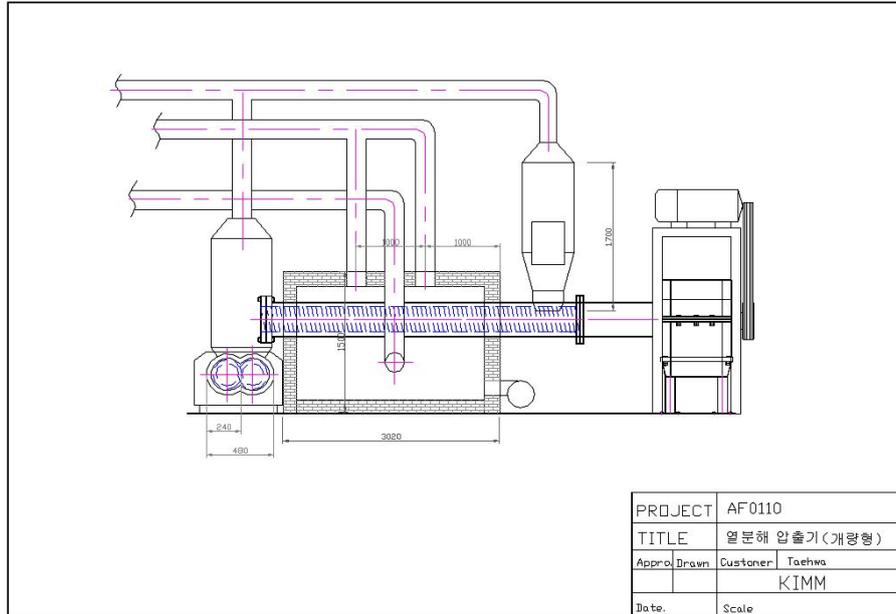


Fig. 3-6-20 Drawing of Improved model (front view)

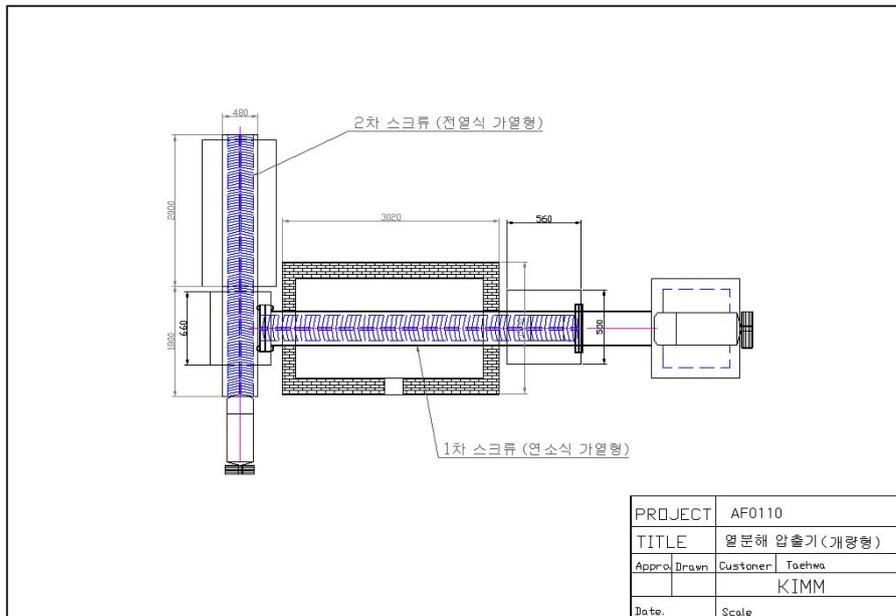


Fig. 3-6-21 Drawing of Improved model (plane view)



Fig. 3-6-24 View of Improved system



Fig. 3-6-25 View of Improved model (inlet)



Fig. 3-6-26 View of Improved model (outlet)



Fig. 3-6-27 View of modified electric heating type system

동시에 Fig. 3-6-27과 같이 1차 시스템에도 수정을 가하여 1차 시스템에서 발생하는 열분해 가스를 2차로 제작한 개량형 시스템의 연소실에서 연소시킬 수 있도록 하여 열량 이용 효율의 증가를 도모하였다.

3. 재활용 제품의 생산

참여기업인 (주)태화환경에서는 상기 시스템을 이용하여 폐비닐을 처리하여 생산된 겔을 이용하여 재활용 제품을 생산 중에 있다. 재활용 제품은 두 종류로 상수도 동파를 막기위한 보호통과 보도 및 건물의 바닥부에 사용되는 시각 장애인용 점자 보도블록이다.

시각장애인용 점자블록의 생산과정을 먼저 설명하면, 앞의 Fig. 3-6-26에서 보는 바와 같이 폐비닐의 처리공정에서 생산된 겔을 프레스에 장착하여 3차에 걸친 프레스링 작업으로 외피를 입히기 전의 점자블록의 내부 충전물을 완성하게 되는데 제일 첫 공정으로 Fig. 3-6-28에서와 같이 1차 프레스링작업을 하게 되면 Fig. 3-6-29에서 보는 바와 같은 1회에 9개의 1차 블록이 생산된다. 이 1



Fig. 3-6-28 Pressing (1st process)



Fig. 3-6-29 1st products

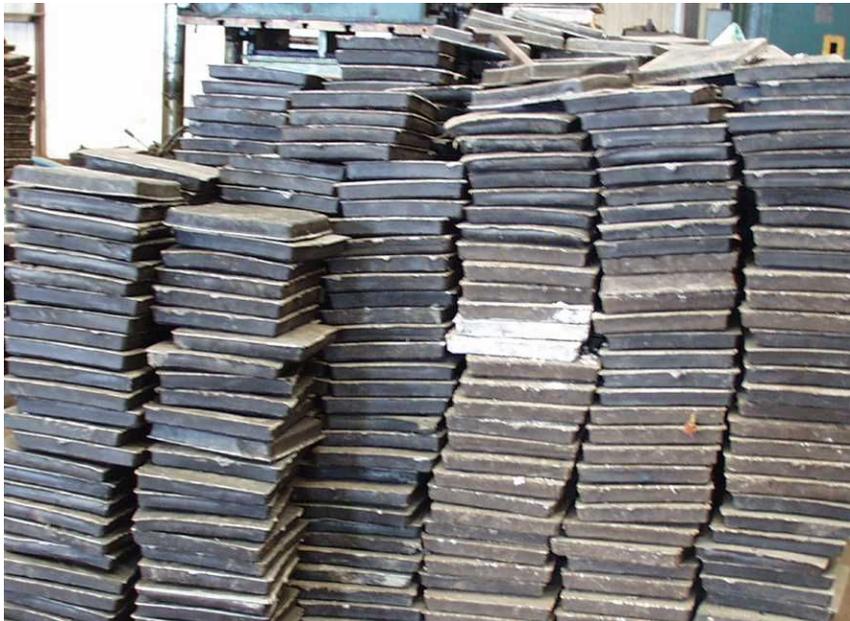


Fig. 3-6-30 2nd products



Fig. 3-6-31 Inset process



Fig. 3-6-32 Completed products (blocks)



Fig. 3-6-33 Pressing (water-service protector)



Fig. 3-6-34 Bur removing process



Fig. 3-6-35 Completed product (water-service protector)

차 블록의 중량은 평균 3.30kg이다. 블록의 성형작업을 3차에 걸쳐서 하는 이유는 한번에 성형하게 되면 프레스의 부하가 증가하고 원하는 형태의 성형이 깨끗하게 마무리되지 않기 때문이다. 1차 블록에 겹을 더하여 2차 성형하게 되면 Fig. 3-6-30에서와 같은 2차 블록의 중량은 평균 5.35kg이 되며, 3차 성형 후의 블록은 평균 중량이 6.72kg이 된다.

이 3차 블록에 Fig. 3-6-31에서 보는 바와 같이 외피를 부착하는 inset 공정을 마치고 수작업으로 하부에 붙어있는 bur를 제거하여 마무리하면 Fig. 3-6-32와 같이 제품이 완성된다. 외피를 부착한 점자블록 1개의 평균 중량은 7.3kg이다.

Fig. 3-6-33은 상수도 보호통을 성형하는 프레스와 금형의 형태를 보여주며 Fig. 3-6-34에서와 같은 bur 제거 공정을 거쳐 완성된 제품은 Fig. 3-6-35와 같다.

제7절 시작품의 성능시험

본 연구에서 설계, 제작된 폐비닐 열분해 재활용시스템의 성능시험은 이 시스템을 이용하여 제품을 생산하는 과정에서 발생할 수 있는 다이옥신, CO, NO_x등의 대기 오염물질에 대한 안전성 검증을 우선 실시하고 최종적으로 제품 생산의 수율과 경제성을 평가하였으며, 최종적으로 폐비닐로부터 생산된 제품이 인체에 무해한지의 여부를 판단하는 유해성 평가를 실시하였다. 유해성 평가에 관한 내용은 제8절에 별도로 정리하였다.

1. 다이옥신의 측정 분석

현재 폐기물의 처리에 있어서 사회적으로 가장 큰 이슈화가 되고 있는 문제가 바로 환경호르몬으로 악명을 떨치고 있는 맹독성 발암물질인 다이옥신이다. 다이옥신은 폐기물 처리에 있어서 대표적인 규제 물질로서 소각로를 기준으로 하여 처리량 2ton/hr 용량일 경우에 시존로의 경우 40ng-Teq/Sm³이며, 새로 건설하는 신설로의 경우 환경기준치가 5ng-Teq/Sm³이다. 본 연구를 통해 개발한 폐비닐 재활용 시스템은 그 용량이 500kg/hr (0.5ton/hr)이므로 다이옥신의 규제치는 55ng-Teq/Sm³이며, 측정치는 이 수치 이하가 나와야 환경적으로 안전함을 보장할 수 있다.

다이옥신의 측정은 국내에서는 공인된 기관 5개 정도에서만 분석이 가능하므로 본 시스템에 대한 분석은 산업기술시험원에 의뢰하여 수행하였다. 다이옥신 측정을 위해 본 연구팀에서 직접 현장에서 폐비닐을 계량하여 투입하였으며, 동시에 각 부의 온도와 배가스의 측정도 실시하였다.

Fig. 3-7-1에서 Fig. 3-7-3에 시스템의 다이옥신 측정 위치 및 시료채취 과정의 사진을 게재하였다. 다이옥신의 분석을 위한 시료 채취는 시스템의 사이클론 전단과 이젝터형 연돌의 2위치에서 측정하였으며, 채취된 시료는 산업기술시험원에서 분석하였으며 약 1개월이 소요되었다.

분석 결과 본 시스템의 배가스 중의 다이옥신 농도는 사이클론의 전단에서 1.11ng-Teq/Sm³, 연돌에서 1.66ng-Teq/Sm³으로 검출되었다. 이 농도는 환경기준치인 5ng-Teq/Sm³에 훨씬 못 미치는 양으로 본 시스템의 활용 및 보급에

매우 고무적인 결과이다.

다음에 다이옥신의 시료채취 및 측정과 분석 조건을 비롯한 제반 조건과 필요한 사항들을 산업기술시험원에서 발행한 시험성적서에서 발췌 게재하였다. 분석 결과에서 알 수 있듯이 다이옥신과 퓨란의 여러 이성체 중에서 독성등가 환산농도가 가장 높은 이성체는 퓨란류에서 나타났으며 등가독성계수 0.5인 2,3,4,7,8-PeCDF이었고,

다음으로는 역시 퓨란류 중에서 등가독성계수가 상대적으로 낮은 0.1의 2,3,4,6,7,8-HxCDF로 나타났다. 다이옥신류의 독성등가 환산농도는 상대적으로 낮게 나타난 것으로 보아 폐비닐의 처리과정에서 발생하는 가스의 연소에서 발생하는 최종 배가스 중에는 다이옥신류보다 퓨란류의 독성등가 환산농도가 높은 것을 사료된다.

다이옥신류 중에서 가장 등가독성 환산농도가 높은 이성체는 가장 등가독성이 높은 것으로 알려진 2,3,7,8-TCDD가 아니라 등가독성계수 0.5인 1,2,3,7,8-PeCDD로 나타났다.



Fig. 3-7-1 Sampling point-1 (inlet of cyclone)



Fig. 3-7-2 Sampling point-2 (stack)

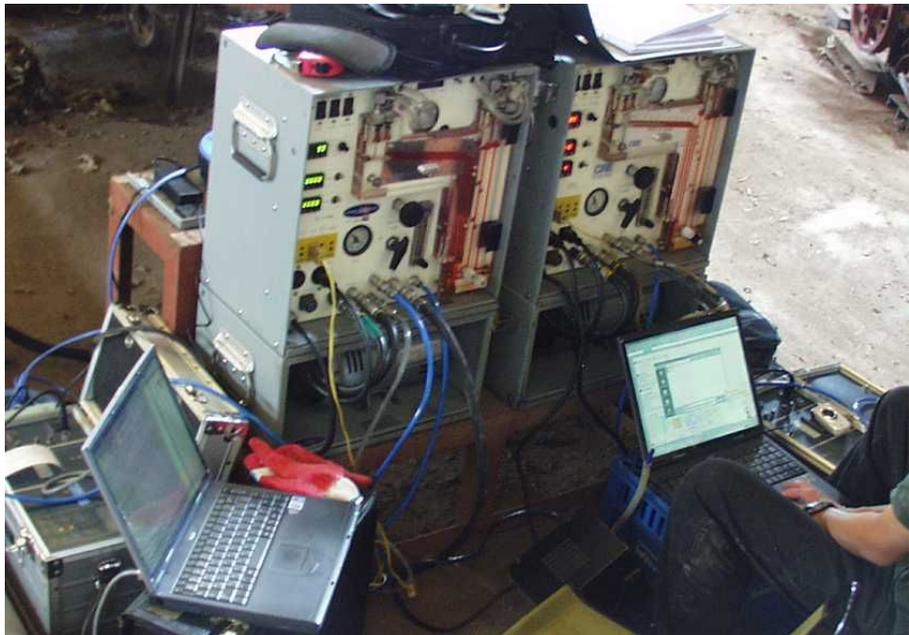


Fig. 3-7-3 Sampling apparatus

가) 다이옥신 측정·분석 조건

항 목	기호	측 정 치		단위
		싸이클론전단1회	굴뚝1회	
등속계수(95~105%)	I	100.1	101.7	%
Pitot Tube 계수	Cp	0.84	0.84	-
사용 흡인노즐 내경	Dn	6.35	12.70	mm
중력가속도	g	9.81	9.81	m/sec ²
등속흡인을 위한 Orifice차압	ΔH	21.0	13.0	mmH ₂ O
측정점에서의 동압	ΔP	13.7	0.4	mmH ₂ O
측정지점에서의 대기압	Pb	760	760	mmHg
측정점에서의 정압	Pg	-1.8	-1.6	mmH ₂ O
건조가스메타(DGM) 가스온도	tm	34.6	34.1	℃
측정점 가스온도	ts	348.5	205.3	℃
응축포집된 수분량	Vic	209.7	179.8	mℓ, g
건조가스메타(DGM) 가스흡인유량	Vm	1.7573	1.3322	m ³
DGM Calibration Factor	Yd	0.9998	1.0045	-
시료 흡인시간	θ	120	120	min
건조가스중 산소농도	O ₂ %	15.80	16.43	%
건조가스중 CO ₂ 농도	CO ₂ %	2.85	2.50	%
건조가스중 질소농도	N ₂ %	81.35	81.07	%
사용 흡인노즐 단면적	An	0.317	1.267	cm ²
배출가스중 수분율	Bwo	14.30	15.87	%/100
건조가스 분자량	Md	29.09	29.06	g/g-mol
습가스 분자량	Ms	27.50	27.30	g/g-mol
측정점에서의 절대압력	Ps	759.9	759.9	mmHg
가스밀도	r	0.571	0.742	g/m ³
건조가스 밀도	rd	-	-	g/m ³
습가스 밀도	r0	1.3	1.3	g/m ³
DGM에서의 가스절대온도	Tm	307.6	307.1	°K
측정점에서의 가스절대온도	Ts	621.5	478.3	°K
DGM에서 흡인한 표준상태 건가스량	Vmstd	1.5629	1.1856	Nm ³
측정점에서의 가스유속	Vs	18.20	2.66	m/sec
배출가스중 수분의 표준상태 가스량	Vwstd	0.28	0.24	Nm ³

나) 다이옥신 분석을 위한 정량용 표준물질 종류 및 주입량

Analyte	CS1 (ng/ml)	CS2 (ng/ml)	CS3 (ng/ml)	CS4 (ng/ml)	CS5 (ng/ml)
2,3,7,8-TCDD	0.5	2	10	40	200
1,2,3,7,8-PeCDD	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2.5	10	50	200	1000
OCDD	5	20	100	400	2000
2,3,7,8-TCDF	0.5	2	10	40	200
1,2,3,7,8-PeCDF	2.5	10	50	200	1000
2,3,4,7,8-PeCDF	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2.5	10	50	200	1000
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2.5	10	50	200	1000
OCDF	5	20	100	400	2000
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	100	100	100	100	100
³⁷ C ₁ -2,3,7,8-TCDD	0.5	2	10	40	200
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -OCDD	200	200	200	200	200
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	100	100	100	100

Internal standard	주입량	Syringe standard	주입량
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	1ng	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	1ng
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	1ng	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	1ng
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	1ng	¹³ C ₁₄ -TCDD	10ng
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	1ng		
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1ng		
¹³ C ₁₂ -OCDD	2ng		
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	1ng		
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	1ng		
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	1ng		
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	1ng		
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	1ng		
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	1ng		
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	1ng		
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1ng		
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1ng		

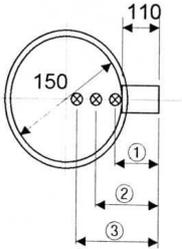
다) 다이옥신 분석용 G/C 및 작동조건

Operator name	KS KIM
Instrument	HP6890GC with Autosampler
Column	SP-2331 60m*0.32mm*0.20 μ m
Oven. Temp	100 $^{\circ}$ C(1min)-20 $^{\circ}$ C/min-180 $^{\circ}$ C-3 $^{\circ}$ C/min-260 $^{\circ}$ C(24min)
Carrier gas	He(11.5psi)
Injector	splitless
inj. Temp	260 $^{\circ}$ C
Purge. Time	90 sec
Class	T4DD/F - OCDD/F

라) 다이옥신 분석을 위한 MS 및 분석조건

Operator name	KS KIM
Instrument	JMS-700 Mstation
Principle	Double focusing type
Resolution	10,000이상
Detection method	HRSIM(High Resolution Selected Ion Monitoring)
Ionizing Mode	EI(Electron Impact)
Temp. of Ion chamber	250 $^{\circ}$ C
Temp. of Pipe line	250 $^{\circ}$ C
Temp. of Glass line	250 $^{\circ}$ C

마) 사이클론 전단 시료 채취조건 정리-1

배출 업소명	한국기계연구원							피토우 관계수	0.84	
측정 대상명	닐 열분해 재활용							기온	31 (°C)	
작성 자명	윤균덕							기압	760 (mmHg)	
측정일	2004년 8월 27일							수분량	14.30 (%)	
측정 번호	싸이클론전단1회							흡인관 깊이	① 132 (mm)	
K factor	1.54							흡인노 즐직경	6.35 (mm)	
l factor	100.1 (%)							여과지 번호	WVKC1	
평균산 소농도	15.81 (%)							굴뚝단면 및 측정점 배열		
내부표 준물질 종류및 주입량	37Cl4-2,3,7,8- T4CDD 10 ng							굴뚝높이 3m 측정공높이 3m 방지시설명 : 투입구→열분해 →연소실→싸이클론→굴뚝 →이젝터팬		
채취정 번호	시료채 취시간 (min)	진공계 이지압 (inHg)						배출가 스온도 °C	배출가 스정압 (mmH ₂ O)	배출가 스동압 (mmH ₂ O)
			입구	출구						
1	120	5.1	348.5	-1.78	13.65	20.99	1.7573	32.8	35.9	33.2
2									34.6	
3										
4										
평 균										
비 고	①배출가스정압 -0.13 (mmHg) ②오리피스차압 1.54 (mmHg) ③표준상태채취량 1.5629 (S m ³) ④굴뚝단면적 0.018 (m ²)									

바) 사이클론 전단 시료 채취조건 정리-2

시 료 채 취 총 괄 표

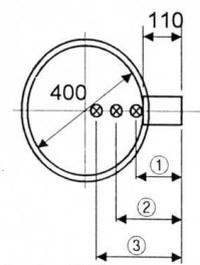
측 정 시 설 명	한국기계연구원	측 정 공 위 치	싸이클론전단1회	시 료 번 호	WVKC1	채 취 날 짜	2004/8/27
시 설 용 량	0.50 t/h	제 작 회 사 명	0	사 용 계 시 일	1900년 1월 0일		

장비관련 Calibration계수 점검		장 비	사 용 계 수	비 고
DGM Calibration Factor(Y _d)	0.9998		0.9998	
PITOP TUBE 계수(C _p)	0.84		0.84	
Calibration Factor (ΔH _θ)	1.7458		1.7458	English Unit
시료채취용 내부 표준물질 주입량 (ng)				
³⁷ Cl ₄ -2,3,7,8-T ₄ CDD			10 ng	

등속흡인 자료 점검							
점 검 항 목	기 호	단 위	기 준	실 측 치	비 고		
등속흡인계수	I	(%)	95 ~ 105%	100.1			
등속흡인 보정계수	K	-		1.54			
표준상태 건조가스 체취량	Vstd	Sm ³	3S m ³ 이상	1.5629			
흡인한 건조가스량	V'm	m ³	-	1.7573			
배출가스 평균 산소농도	O ₂	%	-	15.80			
시료채취 시간	t	min	240min이상	120			
등속흡인점검간격	-	min	수시	5.0			
측정점별 흡인시간	-	min	등시간 간격	120			
측정점 배출가스 평균온도	Ts	℃	-	348.5			
먼지포집부 입구 평균온도	-	℃	120℃이하	120℃이하			
흡착수지부 평균온도 (임핀저출구 평균온도)	-	℃	30℃이하	32.8			
가스메타 평균온도	Tm	℃	-	34.6			
측정에서의 대기압	Pa	mmHg	-	760			
측정에서의 평균정압	Ps	mmH ₂ O	-	-1.8	-0.1 mmHg		
측정에서의 평균동압	ΔP	mmH ₂ O	-	13.7			
측정에서의 평균가스유속	u	m/s	-	18.20			
평균오리피스차압	ΔH	mmH ₂ O	-	21.0	1.5 mmHg		

측정지점 조사		비 고
측정점 내경 (mm)	Flange+외벽길이 (mm)	
150	110	
측정점 수	지점	
기준	4점	측정시 전단1
배열간격(%)		
기준	14.6	측정시 14.6
측정위치(mm) : 앞단부터 길이		
10%		
사용 Probe 길이(mm)		
600		

사) 연돌부 시료 채취조건 정리-1

배출소명	한국기계연구원						① 452	피토우 관계수	0.84	
측정 대상명	닐 열분해 재활용							기 온	32 (°C)	
작 자 명	윤균덕							기 압	760 (mmHg)	
측정일	2004년 8월 27일							수분량	15.87 (%)	
측 정 번 호	굴뚝1회							흡인관 깊 이	① 452 (mm)	
K factor	34.24						연 결 관	100 (mm)		
l factor	101.7 (%)						내벽 두께	10 (mm)		
평균산 소농도	16.43 (%)						Duct 크기	400 (mm)		
내부표 준물질 종류및 주입량	37Cl4-2,3,7,8-T4CDD 10 ng						굴뚝단면 및 측정점 배열		여과지 번호	WVKS1
채취점 번호	시료채 취시간 (min)	진공계 이지압 (inHg)	배출가 스온도 °C	배출가 스정압 (mmH ₂ O)	배출가 스동압 (mmH ₂ O)	오리피 스차압 (mmH ₂ O)	시료채 취가스 (m ³)	Total Vic	179.80 (g)	
1	120	3.9	205.3	-1.59	0.38	13.01	1.3322	임핀저 출구온 도 (°C)	DGM 온도 (°C)	
2								입 구	출 구	
3								34.1		
4										
평 균										
비 고	①배출가스정압 -0.12 (mmHg) ②오리피스차압 0.96 (mmHg) ③표준상태채취량 1.1856 (S m ³) ④굴뚝단면적 0.126 (m ²)									

아) 연련부 시료 채취조건 정리-2

시 료 채 취 종 결 표

측정 시설명	한국기계연구원	측정공치 위치	굴뚝 1회	시료번호	WKS1	채취날짜	2004/8/27
시설용량	0.50 t/h	제작용시명	0	사용개시일	1900년 1월 0일		

장비관련 Calibration계수 점검		비고
항목	장비 사용계수	
DGM Calibration Factor(Y ₃)	1.0045	
PITOP TUBE 계수(C _p)	0.84	
Calibration Factor (ΔH _θ)	1.8667	English Unit
시료채취용 내부 표준물질 주입량 (ng)		
³⁷ Cl ₄ -2,3,7,8-T ₄ CDD	10 ng	

등속흡인 자료 점검							비고
점검항목	기호	단위	기준	실측치			
등속흡인계수	I	(%)	95 ~ 105%	101.7			
등속흡인 보정계수	K	-		34.24			
표준상태 건조가스 채취량	Vstd	Sm ³	3Sm ³ 이상	1.1856			
흡인한 건조가스량	V/m	m ³	-	1.3322			
배출가스 평균 산소농도	O ₂	%	-	16.43			
시료채취 시간	t	min	240min이상	120			
등속흡인점검간격	-	min	수시	5.0			
측정점별 흡인시간	-	min	등시간 간격	120			
측정점 배출가스 평균온도	Ts	℃	-	205.3			
먼지포집부 입구 평균온도	-	℃	120℃이하	120℃이하			
흡착수지부 평균온도 (입핀저출구 평균온도)	-	℃	30℃이하	22.3			
가스메타 평균온도	Tm	℃	-	34.1			
측정에서의 대기압	Pa	mmHg	-	760			
측정에서의 평균정압	Ps	mmH ₂ O	-	-1.6	-0.1 mmHg		
측정에서의 평균동압	ΔP	mmH ₂ O	-	0.4			
측정에서의 평균가스유속	u	m/s	-	2.66			
평균오리피스차압	ΔH	mmH ₂ O	-	13.0	1.0 mmHg		

측정지점 조사		비고
측정점 내경 (mm)	Flange+외벽길이 (mm)	
400	110	
측정점 수	지점	
4점	측정시 후단1	
배열간격(%)		
85.4	측정시	85.4
측정위치(mm) : 앞단부터 길이!		
45%		
사용 Probe 길이(mm)		
600		

자) 사이클론 전단 측정결과 -1



시 험 성 적 서

제 PIS04218-2 호

①시 험 제 목	폐비닐 열분해 재활용 시스템의 다이옥신 농도 측정 및 분석		
②시 험 목 적	싸이클론전단 배출가스 중 다이옥신류 측정 및 분석 (연구용)		
③의뢰기관	한국기계연구원	④의뢰자	박 화 영
⑤주 소	대전광역시 유성구 장동 171번지		
⑥시험 개시일	2004. 8. 27.	⑦시험 종료일	2004. 9. 24.
⑧시 험 방 법	대기오염 공정시험법 제3장 제2절 29항	⑨시 료 수	1 시료

⑩측정분석기기조건

측정 : 등속흡인(등속흡인계수 100.1%)
분석 : HRGC-HRMS(Resolution 10,000 이상)

⑪시 험 결 과

시료값 : 1.11 ng-TEQ/Sm³

위는 본 원에서 시행한 시험성적임을 증명함.

2004년 9월 24일

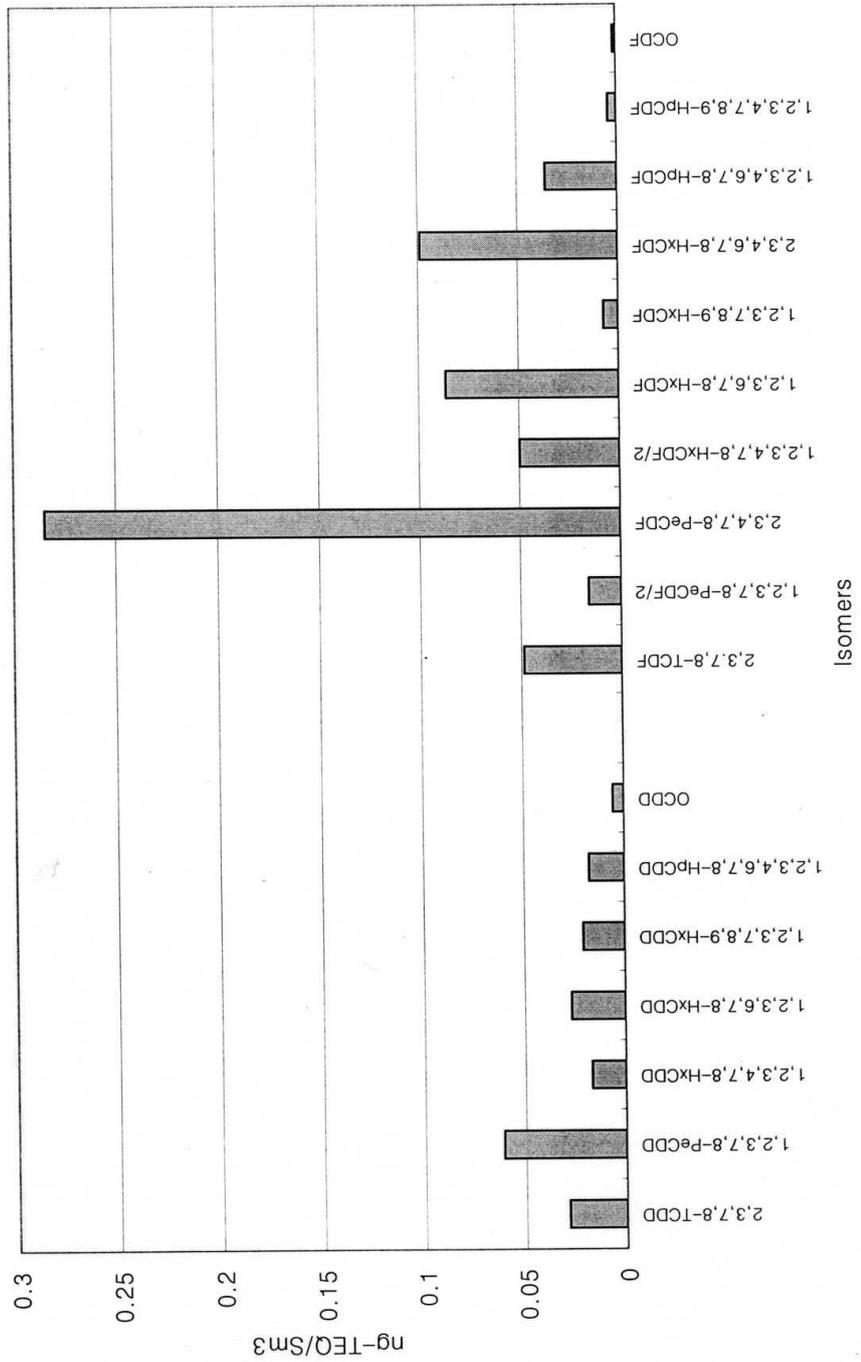
산 업 기 술 시 험 원



차) 사이클론 전단 측정결과 -2

시료	사이클론전단	단 위	실측 농도(µg/Sm3)		산소 농도 보정 환산농도(ng/Sm3)		TEF	독성등가 환산농도(ng-TEQ/Sm3)	
			사이클론전단	사이클론전단	사이클론전단	사이클론전단		사이클론전단	사이클론전단
시료 채취 일자	20040827								
산소 농도 (O2 %)	15.81	%							
시료 채취량 (Sm3)	1.5629								
2,3,7,8 치환이성체 다이옥신류 (Dioxin)									
12,3,7,8-TCDD	22.39		0.039		1		0.039		
21,2,3,7,8-PeCDD	95.98		0.166		0.5		0.083		
31,2,3,4,7,8-HxCDD	130.53		0.226		0.1		0.023		
41,2,3,6,7,8-HxCDD	209.87		0.364		0.1		0.036		
51,2,3,7,8,9-HxCDD	161.88		0.281		0.1		0.028		
61,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1367.97		2.372		0.01		0.024		
71OCDD	4244.03		7.360		0.001		0.007		
퓨란류 (Furan)									
82,3,7,8-TCDF	383.26		0.665		0.1		0.066		
91,2,3,7,8-PeCDF/2	251.14		0.435		0.05		0.022		
102,3,4,7,8-PeCDF	449.17		0.779		0.5		0.389		
111,2,3,4,7,8-HxCDF/2	392.86		0.681		0.1		0.068		
121,2,3,6,7,8-HxCDF	682.07		1.183		0.1		0.118		
131,2,3,7,8,9-HxCDF	56.31		0.098		0.1		0.010		
142,3,4,6,7,8-HxCDF	779.96		1.353		0.1		0.135		
151,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2824.88		4.899		0.01		0.049		
161,2,3,4,7,8,9-HpCDF	330.16		0.573		0.01		0.006		
171OCDF	1152.98		1.999		0.001		0.002		
합 계	13535.41		23.472				1.106		
* 9,11은 J. of Chromatography Vol. 541(1991) pp131-183 근거해 측정값을 2로 나누었음.									
91,2,3,7,8-PeCDF	502.27								
111,2,3,4,7,8-HxCDF	785.72								

카) 사이클론 전단 측정결과 -3



타) 연돌부 측정결과 -1

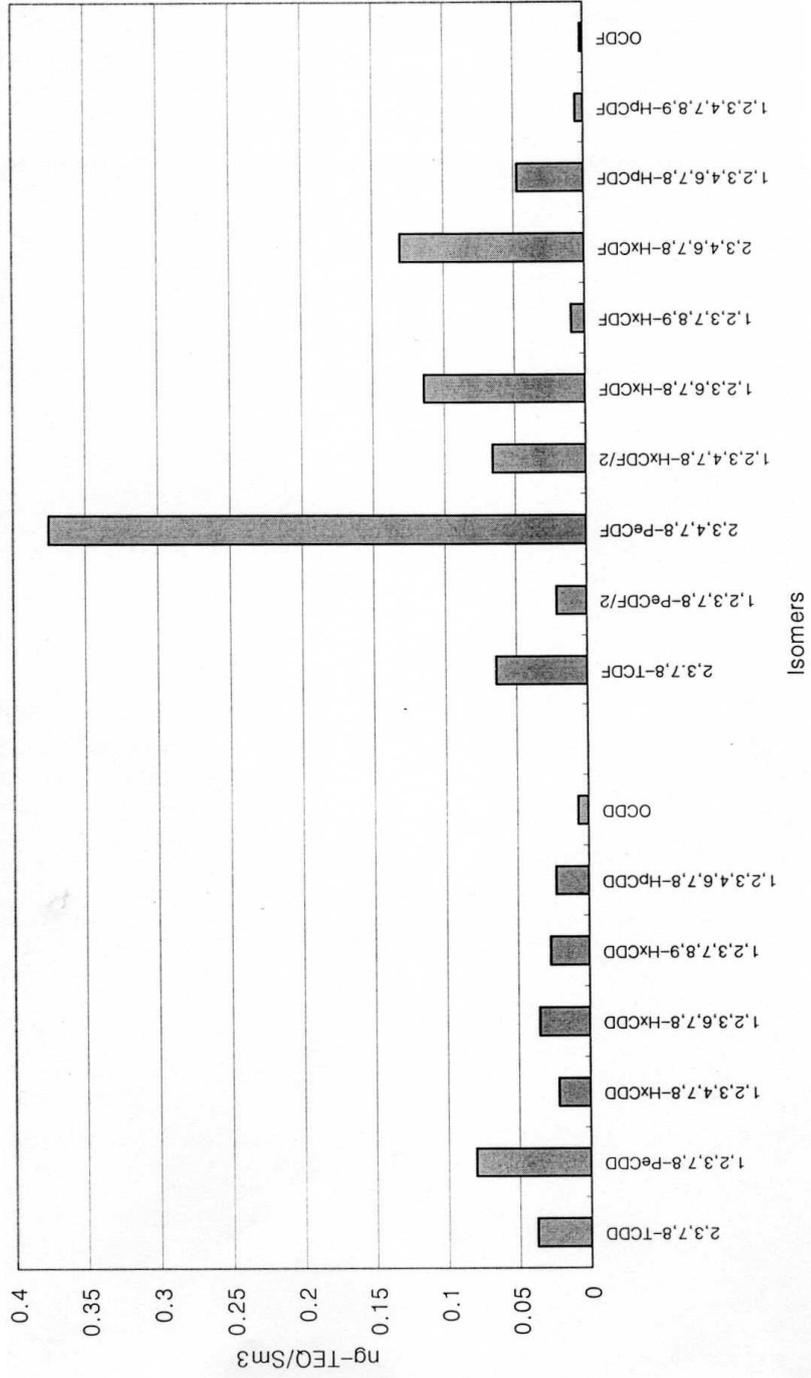


<h2 style="margin: 0;">시 험 성 적 서</h2>			
제 PIS04218-1 호			
①시 험 제 목	페비닐 열분해 재활용 시스템의 다이옥신 농도 측정 및 분석		
②시 험 목 적	굴뚝배출가스 중 다이옥신류 측정 및 분석 (연구용)		
③의뢰기관	한국기계연구원	④의뢰자	박 화 영
⑤주 소	대전광역시 유성구 장동 171번지		
⑥시험 개시일	2004. 8. 27.	⑦시험 종료일	2004. 9. 24.
⑧시 험 방 법	대기오염 공정시험법 제3장 제2절 29항	⑨시 료 수	1 시료
⑩측정분석기기조건 측정 : 등속흡인(등속흡인계수 101.7%) 분석 : HRGC-HRMS(Resolution 10,000 이상)			
⑪시 험 결 과 시료값 : 1.66 ng-TEQ/Sm ³			
위는 본 원에서 시행한 시험성적임을 증명함. 2004년 9월 24일 산 업 기 술 시 험 원			
			

과) 연료부 측정결과 -2

시료	결속	단 위	2,3,7,8 치환이성체 다이옥신류 (Dioxin)			TEF	독성등가 환산농도(ng-TEQ/Sm3)		
			실측 농도 (pg/Sm3)	결속	산소 농도 보정 환산농도(ng/Sm3)		결속	독성등가 환산농도(ng-TEQ/Sm3)	
시료 채취 일자	20040827								
산소 농도 (O2 %)	16.43	%							
시료 채취량 (Sm3)	1.1856								
2,3,7,8 치환이성체 다이옥신류 (Dioxin)									
1,2,3,7,8-TCDD	29.52	0.058			1	0.058			
2,1,2,3,7,8-PeCDD	126.52	0.249			0.5	0.125			
3,1,2,3,4,7,8-HxCDD	172.06	0.339			0.1	0.034			
4,1,2,3,6,7,8-HxCDD	276.65	0.545			0.1	0.054			
5,1,2,3,7,8,9-HxCDD	213.39	0.420			0.1	0.042			
6,1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1803.31	3.551			0.01	0.036			
7,1,0CDD	5594.64	11.018			0.001	0.011			
퓨란류 (Furan)									
8,2,3,7,8-TCDF	505.23	0.995			0.1	0.099			
9,1,2,3,7,8-PeCDF/2	331.06	0.652			0.05	0.033			
10,2,3,4,7,8-PeCDF	592.11	1.166			0.5	0.583			
11,1,2,3,4,7,8-HxCDF/2	517.88	1.020			0.1	0.102			
12,1,2,3,6,7,8-HxCDF	899.12	1.771			0.1	0.177			
13,1,2,3,7,8,9-HxCDF	74.22	0.146			0.1	0.015			
14,2,3,4,6,7,8-HxCDF	1028.17	2.025			0.1	0.202			
15,1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3723.85	7.334			0.01	0.073			
16,1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	435.22	0.857			0.01	0.009			
17,10CDF	1519.91	2.993			0.001	0.003			
합 계	17842.86	35.139				1.656			
* 9,11은 J. of Chromatography Vol. 541(1991) pp131-183 근거해 측정값을 2로 나누었음.									
9,1,2,3,7,8-PeCDF	662.11								
11,1,2,3,4,7,8-HxCDF	1035.76								

하) 연돌부 측정결과 -3



2. 온도 및 배가스 분석

다음의 Fig. 3-7-4는 운전 중 시스템 각부의 온도를 측정한 결과이다. 약 5시간에 걸친 운전에서 정상상태까지의 온도상승에 소요된 시간은 약 1시간이며 이후의 정상상태에서 전반적인 온도는 매우 안정되어 있는 것을 알 수 있다. 사이클론 전단의 온도는 350℃ 이하이며, 이젝터형 연돌에서 배출되는 온도는 200℃를 유지하고 있음을 알 수 있다. 즉, 다이옥신의 측정 위치는 이 온도에서 이루어졌는데 다이옥신의 재합성 온도는 350℃ 전후로 본 시스템의 폐비닐 처리과정에서 발생하는 배가스는 이 온도범위에서도 재합성이 거의 나타나지 않고 있음을 알 수 있다.

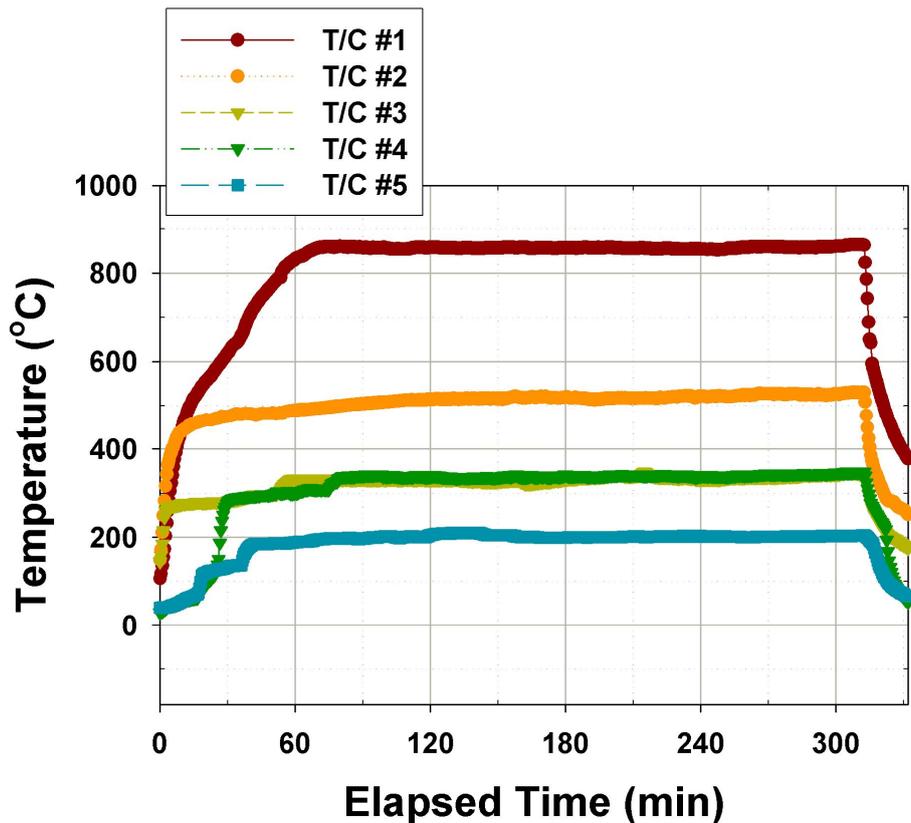


Fig. 3-7-4 Temperature profiles (T/C #1: Combustion chamber, T/C #2: Exhaust duct-1, T/C #3: Exhaust duct-2, T/C #4: Inlet of cyclone, T/C #5: Stack)

13:06:00 27/08/04 P

Fuel Type :
Coal

O₂ : 16.8 %
CO : 45 PPM
CO₂ : 3.7 %
T_{gas}: 298 °C
T_{amb}: 29 °C
Eff : 40.2 %
λ : 5.00

CO : 45 PPM
NO_x : 13 PPM
SO₂ : 17 PPM

O₂ Ref : 12 %
CO : 98 PPM
NO_x : 28 PPM
SO₂ : 37 PPM

14:07:51 27/08/04 R

Fuel Type :
Coal

O₂ : 13.0 %
CO : 248 PPM
CO₂ : 7.0 %
T_{gas}: 372 °C
T_{amb}: 33 °C
Eff : 52.7 %
λ : 2.63

CO : 248 PPM
NO_x : 37 PPM
SO₂ : 12 PPM

O₂ Ref : 12 %
CO : 282 PPM
NO_x : 42 PPM
SO₂ : 14 PPM

14:35:31 27/08/04 R

Fuel Type :
Coal

O₂ : 15.1 %
CO : 125 PPM
CO₂ : 5.2 %
T_{gas}: 340 °C
T_{amb}: 35 °C
Eff : 47.5 %
λ : 3.54

CO : 125 PPM
NO_x : 14 PPM
SO₂ : 5 PPM

O₂ Ref : 12 %
CO : 192 PPM
NO_x : 21 PPM
SO₂ : 8 PPM

13:48:27 27/08/04 Q

Fuel Type :
Coal

O₂ : 14.2 %
CO : 203 PPM
CO₂ : 6.0 %
T_{gas}: 319 °C
T_{amb}: 33 °C
Eff : 52.9 %
λ : 3.08

CO : 203 PPM
NO_x : 19 PPM
SO₂ : 12 PPM

O₂ Ref : 12 %
CO : 271 PPM
NO_x : 25 PPM
SO₂ : 16 PPM

14:23:28 27/08/04 R

Fuel Type :
Coal

O₂ : 14.9 %
CO : 255 PPM
CO₂ : 5.3 %
T_{gas}: 349 °C
T_{amb}: 34 °C
Eff : 47.2 %
λ : 3.46

CO : 255 PPM
NO_x : 10 PPM
SO₂ : 12 PPM

O₂ Ref : 12 %
CO : 383 PPM
NO_x : 15 PPM
SO₂ : 18 PPM

15:01:07 27/08/04 R

Fuel Type :
Coal

O₂ : 15.6 %
CO : 29 PPM
CO₂ : 4.7 %
T_{gas}: 318 °C
T_{amb}: 36 °C
Eff : 47.2 %
λ : 3.87

CO : 29 PPM
NO_x : 9 PPM
SO₂ : 0 PPM

O₂ Ref : 12 %
CO : 49 PPM
NO_x : 15 PPM
SO₂ : 0 PPM

Fig. 3-7-5 Analyzed results of exhaust gas

다음 Fig. 3-7-5의 배가스 분석 결과에서 알 수 있는 바와 같이 일산화탄소(CO)의 배출농도는 산소농도 12%의 환산치에서 최대 383ppm이 검출되었으며, 정상상태에서는 평균 50ppm이하로 검출되었다. 이는 전체 운전과정에서 산소(O₂)의 농도가 15% 이상으로 켈의 배출부에서 가스의 공장내 확산을 방지하기 위하여 흡인하는 과정에서 공기가 다소 과다 유입된 것으로 이로 인하여 12%에서의 환산농도가 약 50~70% 상승한 것으로 추후 공기의 유입을 줄이는 노력이 필요할 것이다. 그러나, CO 배출의 환경기준치는 600ppm이므로 충분히 이 기준을 만족하고 있음을 알 수 있다.

질소산화물(NOx)의 경우를 보면 최대 42ppm 밖에 발생하지 않고 있는데, 공기가 많이 유입되는 결과로 미루어 의외로 낮은 결과이나 환경기준치가 200ppm임을 감안하면 NOx배출의 수치도 양호한 것으로 판단된다. NOx의 배출은 연소실의 온도에 상당히 연관되는 문제로 연소실에서의 연소가 국부적으로 상승하지 않고 고르게 유지함으로써 발생농도를 줄일 수 있는 것으로 알려져 있다.

결론적으로 다이옥신을 비롯한 배가스 분석 결과 본 시스템에서 대기오염배출물질은 모두 환경기준치를 만족한다는 것을 알 수 있다.

3. 생산 수율 및 경제성 평가

1) 생산 수율

상기의 다이옥신의 측정을 위한 운전에서 투입된 폐기물의 중량은 4시간37분 동안에 2339.2kg으로 측정되었다. 즉, 1시간에 투입되어 처리된 양은 506.3kg으로 목표한 용량 500kg/hr을 만족하였다. 여기에서 배출된 켈을 프레스에서 1차 성형한 제품의 개수는 총 480개로 개당 무게가 3.3kg이므로 총 무게는 1584kg이며 따라서, 수율은 67.7%로 계산된다. 앞에서의 실험에서 수분이 제거되지 않은 상태에서 평균 수율이 68%이었으므로 거의 정확한 결과임을 알 수 있다.

다음은 경제성 평가로 참여업체에서 제공한 자료를 근거로 하였다.

2) 톤당 처리비용

폐비닐의 연간 처리비용의 산출을 통해 폐비닐 톤당 처리비용을 계산하면 다음과 같다.

- 연간 처리비용: 1,220백만원 (30톤처리/1일 기준)
- 산출근거
 - 인건비: 360백만원 (20명/평균150만원/12월)
 - 금융비용: 280백만원 (3,500백만원/년8%)
 - 일반관리비:전기료 120백만원 (월10백만원/12월)
연 료 45백만원 (1일 15만원/25일/12월)
기 타 75백만원 (제세공과금, 여비, 식비, 가스수도료등)
 - 감가상각비: 340백만원(10년 정액 상각)
- 톤당 처리비용: 135,556원/톤당

이 처리비용은 생산된 제품의 판매대금과 폐기물 처리비용을 감안하지 않은 것으로 한국환경자원공사의 폐비닐 처리비용 200,000원/톤당(2004년 실적)보다 낮다. 여기서 생산된 제품의 판매 대금을 감안하면 생산 평균 수율을 65%로 다소 낮게 잡아도 다음과 같다.

- 평균 수율 : 65%
- 톤당 껌 생산무게 : 650kg
- 점자블록 완제품 1개에 소요되는 껌의 평균 무게 : 6.72 kg
- 폐비닐 톤당 생산되는 완제품 수 : 96개
- 외피 단가 : 2,500원
- 완제품 판매 단가 : 10,000원
- 폐비닐 톤당 매출 : 960,000원
- 외피 및 처리비용 제외한 톤당 순이익 : 584,444원

즉, 폐비닐을 1톤 처리할 경우에 순이익은 58만원 이상이 됨을 알 수 있다. 현재 폐비닐은 처리하기 곤란한 폐기물이므로 폐기물 처리비용을 받을 경우 폐비닐 시스템의 사업성은 더욱 높아지게 된다.

제8절 파생물질의 조성 분석 및 유해성 분석

1. 분석 방법

1) 폐비닐 열분해 재생물질의 간독성 평가

열분해 기술은 농업용 폐비닐로 인한 토양오염과 내분비 장애물질 배출문제에 대한 대책마련에 기여할 수 있다고 판단되나 친환경 물질 생산산업에 대한 생물학적 영향측면에서의 평가가 필수적으로 요구된다. 그 중에서 중요한 연구분야 중 하나가 폐플라스틱과 열분해 용융가스화 파생물질의 유해성 비교 분석 및 생체에 대한 유해성 평가 등을 시험하여 사용가능성을 확인해야만 한다(Plaa, 1982, Ratheiser, 1991). 즉, 폐비닐을 처리하는 과정에서 파생되는 물질과 재활용 재생품에 대한 잔류농약 시험분석 등 인체 유해성에 대한 연구를 들 수 있다. 본 항에서는 농업용 폐비닐을 재활용하기 위한 열분해 용융공정에서 생성된 재생품의 생체 유해성을 평가하기 위한 일차적인 연구로서 단회 경구 독성 시험을 시행하였고 간병변을 평가하는 지표로서 혈청중 GOT 및 GPT의 활성을 사염화탄소를 비교독성물질로 사용하여 측정하였다.

가) 시험물질

시료는 CDFA(California Department of Food and Agriculture)에서 사용하는 다성분 동시추출법을 수정하여 추출 정제하였다. 시료를 잘게 썰어서 50g을 취하여 500ml 플라스크에 넣고 아세토니트릴 300ml를 가하여 ultrasonic cleaner에서 30분간 추출한 다음 다시 아세토니트릴 100ml로 세척하였다. 여액을 500ml separating funnel에 옮기고 증류수 200ml와 E & K filter로 NaCl 50g을 넣은 유리병에 여과한 다음 잘 흔들어 방치하였다. *n*-Hexane 100ml와 50ml로 2회 추출하여 유기용매 층과 물 층이 분리되면 추출한 *n*-hexane 층을 합하여 무수 Na₂SO₄로 수분을 제거하고 rotary vacuum evaporator로 50℃ 수욕 상에서 증발 농축하여 정제하였다(Lee, 1991).

나) 시험동물

4주령 체중 200-230g Sprague-Dawley계 웅성 흰쥐를 (주)대한바이오링크로

부터 공급받아 군당 4마리 이하로 수용하였다. 실온에서 1주일 이상 사육하여 실험실 환경에 적응시킨 뒤 일반증상을 관찰하여 건강한 동물만을 실험에 사용하였다. 체중을 측정하고 평균체중에 가까운 개체를 선택하여 무작위법을 이용하여 군 분리를 실시하였다. 사료는 실험동물용 고품사료를 자유 섭취시켰으며 물은 충분히 공급하였다.

다) 간 중량/ 체중측정 및 일반증상 관찰

예비실험을 통하여 설정한 최고 용량군의 시험 물질을 olive oil에 현탁하여 조제하였고, 이를 다시 단계별로 희석하면서 아래 용량으로 조제하였다. 투여량은 최고 용량을 800mg/kg으로 하고 공비 2의 간격으로 아래의 4용량 400, 200, 100mg/kg을 설정하였다. 시험물질의 투여는 하룻밤 절식시킨 흰쥐에게 단회 경구투여 하였으며 용량은 투여 당일 측정된 체중을 기준으로 산출하였다.

시험동물의 체중을 측정한 다음 해부하여 간의 중량을 측정하고 간 중량/체중(g/g)의 비를 산출하였다. 간장은 전체를 절취한 후 0.9% 생리식염수로 잔여 혈액을 완전히 제거한 뒤에 여과지로 생리식염수를 모두 흡수시키고 무게를 측정하였다. 모든 시험 동물에 대하여 투여 일에는 투여후 6시간 동안 매 시간, 투여 익일부터 14일까지는 매일 1회 일반증상의 변화, 독성증상 및 사망동물의 유무를 관찰하였다. 14일간 일반상태의 변화와 중독증상, 사망동물의 유무 및 시험물질에 의해 나타날 가능성이 있는 증상에 대하여 주의하여 관찰하였다(Collier, 1993).

라) 혈청 transaminase 활성 측정

웅성 흰쥐에 corn oil만을 투여하여 정상대조군으로 하였고, 급성 간 독성을 유도한 비교대조군은 사염화탄소를 corn oil(0.4ml/kg)에 희석하여 Towner 등과 같은 복강 내 투여 방법으로 급성 간 장애를 유발시켰고, 18시간가량 절식시킨 후 치사하였다(Towner, 2000). 혈청중 GOT(glutamic oxaloacetic transaminase), GPT(glutamic pyruvic transaminase) 활성도 측정방법은 사염화탄소 투여 18시간 후에 실험동물을 치사시킨 후 복부 정중선을 약간 오른쪽으로 절개하여 심장에서 채혈한 뒤, 4℃에서 30분 방치한 후 3000rpm에서 20분간 원심분리하여 혈청을 얻었다. 영동제약 kit를 사용하여 혈청 중의 GOT

및 GPT의 활성변화를 Reitman-Frankel의 방법에 의하여 측정하였다 (Reitman, 1957).

마) 조직병리학적 검사

시험 종료 후 모든 시험 동물군의 간장을 10% 중성 완충 포르말린액에 고정하였다. 고정된 조직을 파라핀 포매과정을 거쳐 microtome을 이용하여 4 μ m 두께의 조직절편을 제작한 다음 Masson's Trichrome 염색과 Hematoxylin과 Eosin 염색을 하여 광학현미경으로 관찰하였다.

바) 통계처리

모든 실험결과는 평균치와 표준오차로 나타내었고, 각 군 간의 비교는 Student's *t*-test를 사용하였으며, 대조군과 비교하여 *p*값이 5% 미만일 때를 통계학적 유의성이 있다고 판정하였다.

2) 폐비닐 열분해 재생물질의 독성평가

본 항에서는 폐플라스틱 재활용을 위한 열분해공정에서 생성된 재활용품의 생체 유해성을 평가하기 위한 일차적인 연구로서 사염화탄소를 비교독성물질로 사용하여 단기 경구 독성 평가를 시행하여 혈액 생화학적 독성을 평가해 보고자 하였다.

가) 시험물질

시료는 앞 항에서와 마찬가지로 CDFA(California Department of Food and Agriculture)에서 사용하는 다성분 동시추출법을 수정하여 추출 정제하였다. 시료를 잘게 썰어서 50g을 취하여 500ml 플라스크에 넣고 아세토니트릴 300ml를 가하여 ultrasonic cleaner에서 30분간 추출한 다음 다시 아세토니트릴 100ml로 세척하였다. 여액을 500ml separating funnel에 옮기고 증류수 200ml와 E & K filter로 NaCl 50g을 넣은 유리병에 여과한 다음 잘 흔들어 방치하였다. *n*-Hexane 100ml 와 50ml로 2회 추출하여 유기용매 층과 물 층이 분리되면 추출한 *n*-hexane 층을 합하여 무수 Na₂SO₄로 수분을 제거하고 rotary vacuum evaporator로 50℃ 수욕 상에서 증발 농축하여 정제하였다.

나) 시험동물

앞 항에서와 같은 방법으로 4주령 체중 200-230g Sprague-Dawley계 웅성 흰쥐를 (주)대한바이오텍으로부터 공급받아 군당 4마리 이하로 수용하였다. 실온에서 1주일 이상 사육하여 실험실 환경에 적응시킨 뒤 일반증상을 관찰하여 건강한 동물만을 실험에 사용하였다. 체중을 측정하고 평균체중에 가까운 개체를 선택하여 무작위법을 이용하여 군 분리를 실시하였다. 사료는 실험동물용 고형사료를 자유 섭취시켰으며 물은 충분히 공급하였다.

다) 일반증상 관찰

예비실험을 통하여 설정한 최고 용량군의 시험 물질을 olive oil에 현탁하여 조제하였고, 이를 다시 단계별로 희석하면서 아래 용량으로 조제하였다. 투여량은 최고 용량을 800mg/kg으로 하고 공비 2의 간격으로 아래의 4용량 400, 200, 100mg/kg을 설정하였다. 시험물질의 투여는 하룻밤 절식시킨 흰쥐에게 단회 경구투여 하였으며 용량은 투여 당일 측정된 체중을 기준으로 산출하였다.

시험동물의 체중을 측정한 다음 모든 시험 동물에 대하여 투여 일에는 투여 후 6시간 동안 매 시간, 투여 익일부터 14일까지는 매일 1회 일반증상의 변화, 독성증상 및 사망동물의 유무를 관찰하였다. 14일간 일반상태의 변화와 중독증상, 사망동물의 유무 및 시험물질에 의해 나타날 가능성이 있는 증상에 대하여 주의하여 관찰하였다.

라) 혈액생화학적 검사

웅성 흰쥐에 corn oil만을 투여하여 정상 대조군으로 하였고, 급성 간 독성을 유도한 비교 대조군은 사염화탄소를 corn oil(0.4ml/kg)에 희석하여 Towner 등과 같은 복강 내 투여 방법으로 급성 간 장애를 유발시켰고, 18시간가량 절식시킨 후 치사하였다.(Ratheiser, et al, 1991) 혈액생화학 변화값 측정방법은 실험동물을 치사시킨 후 복부 정중선을 약간 오른쪽으로 절개하여 심장에서 채혈한 뒤, 4℃에서 30분 방치한 후 3000rpm에서 20분간 원심분리하였다. 영동제약 kit를 사용하여 혈액 중의 alkaline phosphatase, total bilirubin, albumin, creatine kinase, blood urea nitrogen, total bilirubin, total protein, triglyceride, albumin, Y-glutamyl transpeptidase, lactate dehydrogenase, albumin/globulin

ratio, triglyceride 등을 자동분석기 550 Express plus, Ciba Chiron, US)로 측정하였다.(Wolf, P., 1992)

마) 통계처리

모든 실험결과는 평균값과 표준오차로 나타내었고, 각 군 간의 비교는 student's *t*-test를 사용하였으며, 대조군과 비교하여 *p*값이 5% 미만일 때를 통계학적 유의성이 있다고 판정하였다.

3) 폐비닐 열분해 재생물질 중의 잔류농약 분석

농업용 폐비닐은 농약의 살포로 인해 농약이 잔류할 소지가 크다. 열분해과정에서 농약 중의 유기물질은 대부분 분해되는 것으로 알려져 있으나 재생물질의 유해성 유무의 판단에 있어서 잔류농약의 분석은 중요한 항목이다. 따라서, 본 항에서는 농업용 폐비닐을 재생하기 위한 열분해 과정에서 생성되는 물질 중에 존재할 수 있는 잔류농약성분으로 의한 생체독성에 관하여 조사해 보고자 하였다. 열분해 재활용품의 성분분석 즉, 잔류농약분석에는 시료로부터 농약을 추출하는 용매추출과정, 시료추출물 중 공존하는 방해성분을 제거하는 정제과정, 실제 농약을 분석하는 GC나 HPLC과정, 분석결과를 다시 확인하는 과정을 거쳐서(Omura et al, 1990; Bicchi et al, 1997) 크로마토그래피의 검출기로서는 질량분석기를 사용한 GC-질량선택 검출기(mass selective detector)를 이용하여 정량 및 정성분석하는 방법으로 보고하고자 한다.

가) 분석기기

일반적으로 잔류농약을 분석하기 위해서는 시료로부터 농약을 추출하는 과정과 시료 추출물 중에 공존하는 여러 가지 방해 성분을 제거하는 과정을 거쳐야 하는데, 본 실험에서는 생약시료 추출에 효과적인 acetonitrile을 사용하여 추출하였으며 추출물의 정제는 LC-florisil cartridge를 이용하여 10% acetone/ hexane로 유출하는 정제과정을 거쳐 유기염소계 농약은 HP-6980과 Ultra-1칼럼을 사용하고 detector로 분석하였고 GC/MSD로 검출여부를 확인하였다.

GC는 Agilent HP6890 series gas chromatograph/5973 mass selective

detector(Agilent Co., Palo Alto, CA, USA)를 이용하여 분석하였으며, 컬럼은 HP-1(crosslinked methyl siloxane, 30m×0.25mm×0.25 μ m, splitless, Hewlett Packard)를 사용하였다. GC/NPD(nitrogen phosphorus detector)의 분석조건은 Table 3-8-1에 나타내었고, GC/MSD의 분석조건은 Table 3-8-2와 같다.

Table 3-8-1. Analytical condition of GC-NPD for pesticide confirmation

column	HP-5(30m×0.32mm(I.D)×0.25 μ m(film thickness))
detector temp.	250℃
injector temp.	270℃
oven temp.	100 $\xrightarrow{6\text{℃/min}}$ 250℃
carrier gas	He (1ml/min)
fuel gas	H ₂ (4.5ml/min) Air (175ml/min)

Table 3-8-2. Analytical condition of GC/MSD for pesticide confirmation

column	HP-1(30m×0.32mm(I.D)×0.25 μ m(film thickness))
injector temp.	250℃
oven temp.	100 $\xrightarrow{6\text{℃/min}}$ 250℃
carrier gas	He(1ml/min)
ion source temp.	180℃.
transfer line temp.	200℃
ionization mode	E1
injection mode	splitless
electron energy	70 ev

나) 분석기기의 최적조건 설정

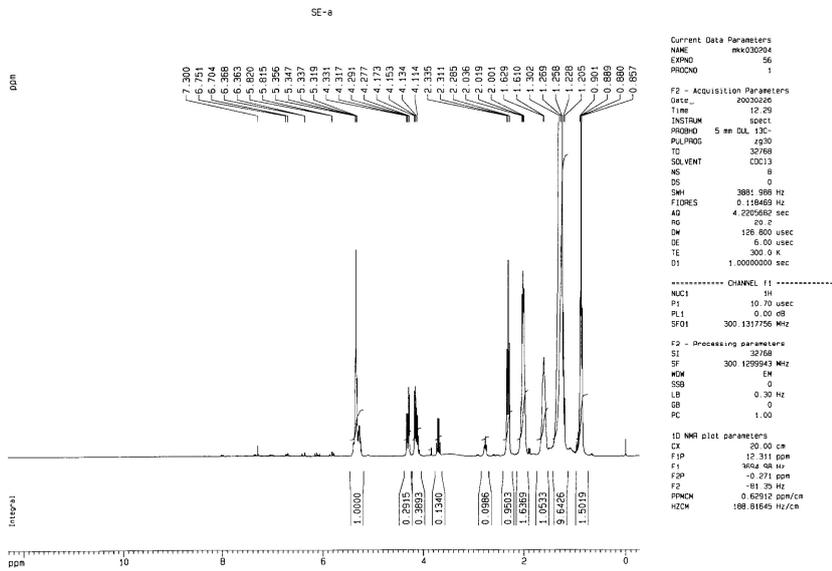
GC/MSD의 분석조건은 Agilent HP6890 series gas chromatograph/5973 mass selective detector(MSD) (Agilent Co., Palo Alto, CA, USA)를 이용하여 분석하였으며, Column은 HP-1(Crosslinked Methyl Siloxane) (30m×0.25mm×0.25μm) Splitless, Oven 온도는 50℃ → 310℃, Injector 온도는 250℃, MSD는 Agilent 5973N, Carrier gas는 He(Flow rate : 0.8ml/min)을 사용하였다. 성분의 확인은 각 성분의 mass spectra와 Wiley 275.L mass spectral database (Agilent Co., Palo Alto, CA, USA)의 mass spectra 비교 및 manual interpretation을 통하여 확인하였다.

Fig. 3-8-1의 data에 보이는 것과 같이 페비닐물질과 열분해 파생물질을 추출하여 분석하였다. 유기용매층과 물 층을 분리한 후 유기용매 층 20ml를 취하여 50℃ 수욕 상에서 증발 농축하였다. 이 잔사를 MC 2ml에 재 용해한 후 LC-florisil cartridge를 이용하여 10% Acetone/hexane으로 정제하고 1차 hexane 추출물을 분리하였다.

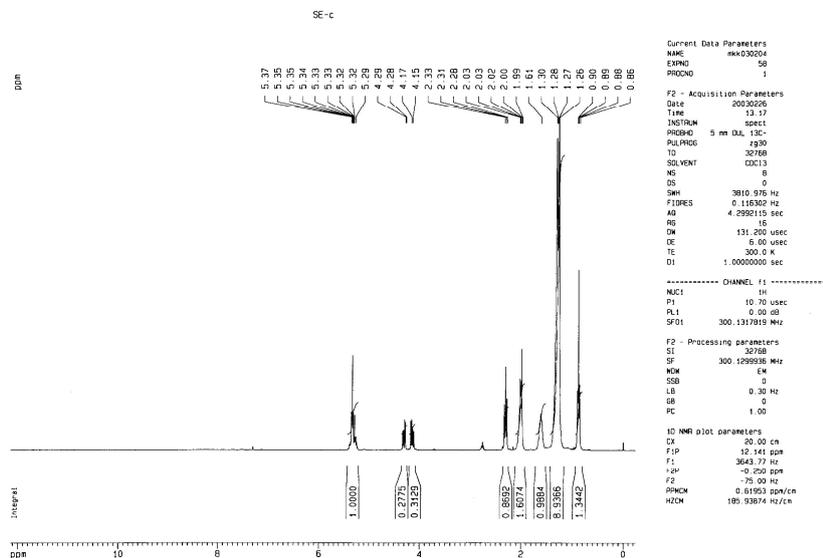
Fig 3-8-2에 보여지는 물질분석 결과는 2차 추출분획으로 acetonitrile로 분리하고 수욕조에서 질소를 이용하여 용매를 증발시키고 그 잔사에 MC 5ml를 가하여 GC분석용 시료액으로 하였다. 농약성분이 검출되지 않은 열분해 파생물질에 농약표준품 혼액을 넣고 연구방법에 따라 실험하여 회수율을 측정하였다. 시료물질은 TLC로 분리하였으며 NMR로 구조를 확인하였고, GC에서 최적 분석조건을 확립하였다.

다) 시험물질의 추출 및 분리

페비닐의 열분해 재활용공정에서 생성된 재생물질 시료를 분쇄하여 50g을 취해서 500ml 플라스크에 넣고 아세토니트릴 300ml를 flask에 가하고 ultrasonic cleaner에서 30분간 추출한 다음 여과하고 다시 아세토니트릴 100ml로 세척하였다. 여액을 500ml separating funnel에 옮기고 증류수 200ml와 E & K filter로 NaCl 50g을 넣은 유리병에 여과한 다음 잘 흔들어 방치하였다. *n*-Hexane 100ml 와 50ml로 2회 추출하여 유기용매층과 물 층이 분리되면 추출한 *n*-hexane 층을 취하여 무수 Na₂SO₄로 수분을 제거하고 rotary vacuum evaporator로 50℃ 수욕 상에서 증발 농축하였다. 이 잔사를 MC 2ml에 재용



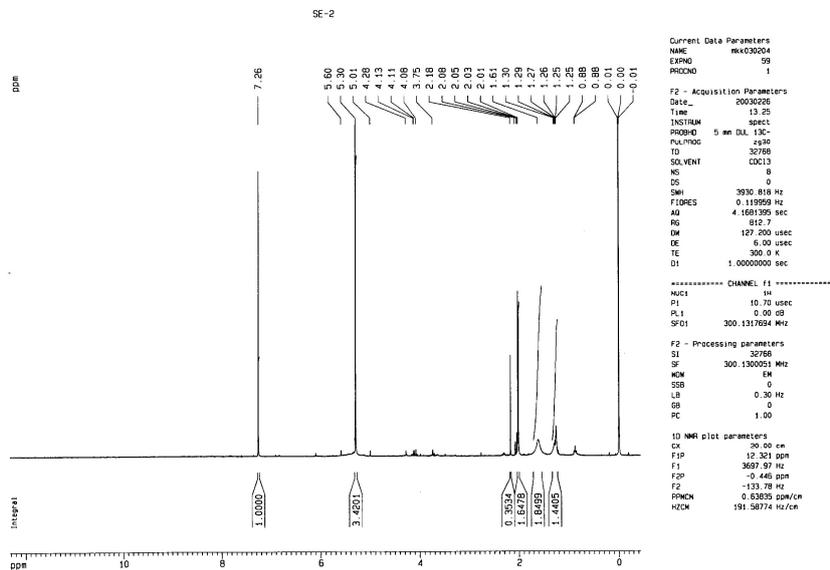
(a)



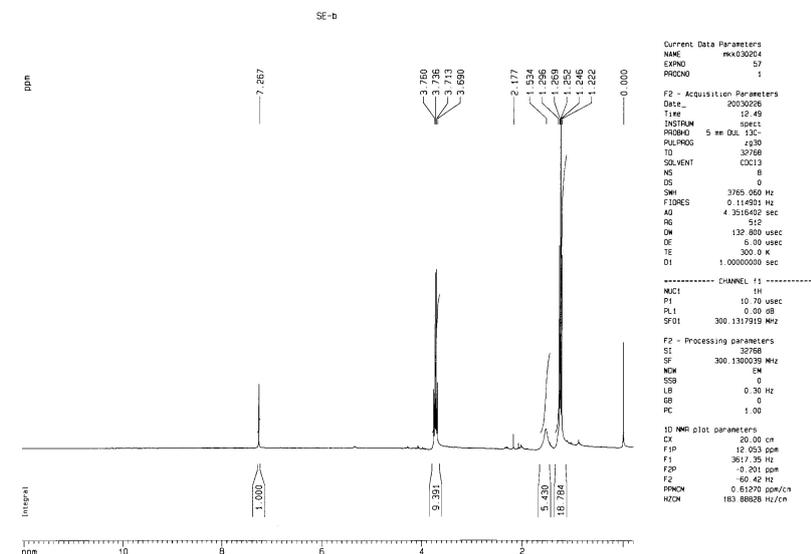
(b)

Fig. 3-8-1 (a) ¹H-NMR chromatogram of hexane fraction of waste vinyl.

(b) NMR chromatogram of hexane fraction of gasification product.



(a)



(b)

Fig. 3-8-2 (a) NMR chromatogram of acetonitrile fraction of waste vinyl.
 (b) NMR chromatogram of acetonitrile fraction of pyrolysis product.

해한 후 LC-florisil cartridge를 이용하여 10% acetone/hexane으로 정제하고 수욕조에서 질소를 이용하여 용매를 증발시키고 그 잔사에 MC 5ml를 가하여 GC분석용 시료액으로 하였다. 시료물질은 TLC로 분리하였으며 NMR로 구조를 확인하였고, GC에서 최적 분석조건을 확립하였다(S. Mark et al, 1991; Lee et al, 1996).

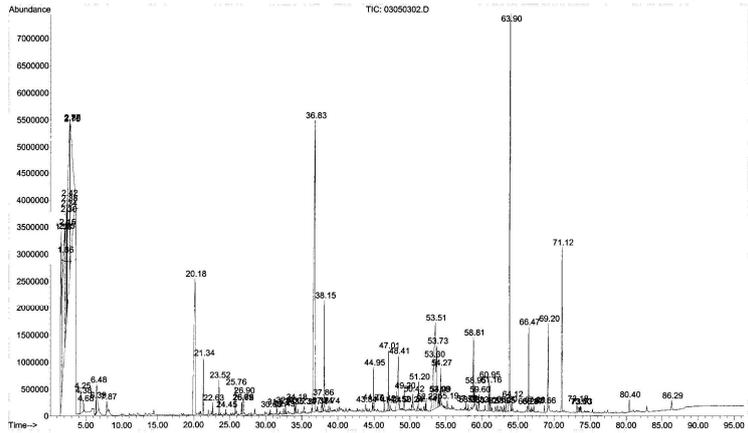
라) 농약 표준액

표준액 조제는 각 농약 표준품 약 10mg을 정밀하게 취하여 100ml volumetric flask에 넣고 methanol에 녹여 100ppm으로 조제하여 stock solution으로 한 후 이 용액을 다시 methanol으로 희석하여 일정한 농도가 되게 하여 사용하였다. 한국과학기술연구원 특성분석센터의 농약표준품 carbophenothion, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, diazinon, dimethoate, ethionEdifenfos, EPN, ethoprophos, fenitrothion, malathion, metalaxyl, methidathion parathion, parathion-methyl, pirimicarb, pirimifos-methyl, pyrazophos, terbufos, triazophos 등 20종을 참조하였다.

시료물질을 MC 2ml에 재 용해한 후 LC-florisil cartridge를 이용하여 10% Acetone/hexane으로 정제하고 수욕조에서 질소를 이용하여 용매를 증발시키고 그 잔사에 MC 5ml를 가하여 GC분석용 시료액으로 하였다. Fig 3-8-3에 보여지는 것과 같이 페비닐물질과 열분해 파생물질의 최종 추출분획인 2차 acetonitrile 분획물을 시료로 결정한 후 GC-MSD기기로 분석하였다.

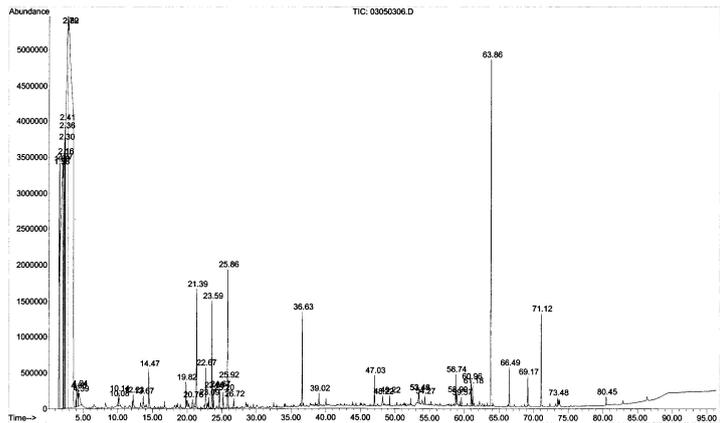
Fig 3-8-4에는 정밀하게 취한 농약 표준품 stock solution용액을 methanol으로 희석하여 일정한 농도가 되게 한 후 GC-MSD기기로 비교분석한 결과 spectrum들을 나타내었다. 모든 시험물질들은 잔류농약 허용기준 및 시험 방법(식품의약품안전청 고시 제 1999-5호)이 전처리 과정이 복잡하여 시간 소요가 많고 시약의 소모가 많은 것을 보완하고자 CDFA (California Department of Food and Agriculture)에서 사용하는 다성분 동시추출법을 수정하여 추출 정제하였다.

File : D:\MSDCHEM\1\DATA\03050302.D
 Operator :
 Acquired : 2 May 2003 12:50 using AcqMethod SHS-1
 Instrument : Instrumen
 Sample Name: A
 Misc Info :
 Vial Number: 2



(a)

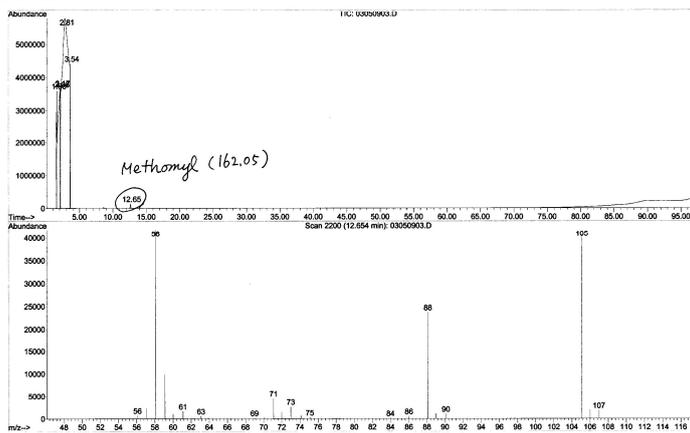
File : D:\MSDCHEM\1\DATA\03050306.D
 Operator :
 Acquired : 2 May 2003 19:58 using AcqMethod SHS-1
 Instrument : Instrumen
 Sample Name: B
 Misc Info : 6
 Vial Number: 6



(b)

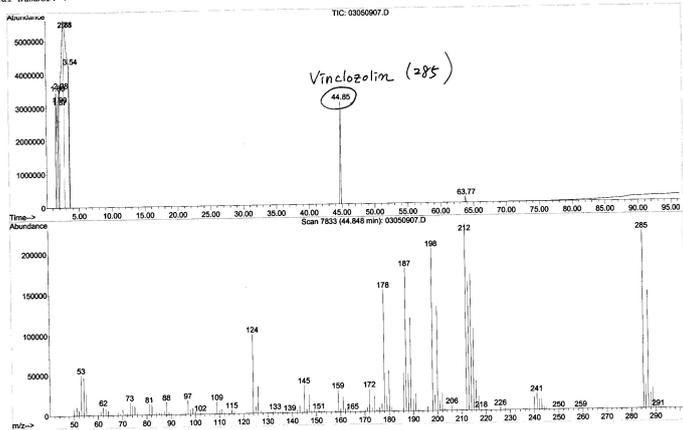
Fig. 3-8-3 (a) GC-MSD chromatogram of acetonitrile fraction of waste vinyl. (b) GC-MSD chromatogram of acetonitrile fraction of pyrolysis product.

File : D:\MSDCHEM\1\DATA\03050903.D
 Operator : MIMIKIM
 Acquired : 9 May 2003 13:29 using AcqMethod SHS-1
 Instrument : Instrumen
 Sample Name : SB
 Misc Info :
 Vial Number : 3



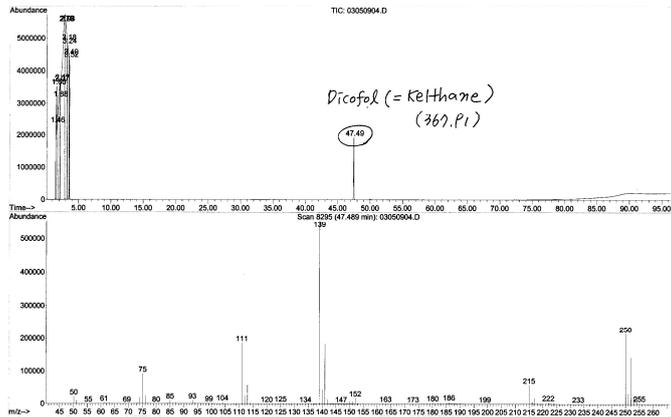
(a)

File : D:\MSDCHEM\1\DATA\03050907.D
 Operator : MIMIKIM
 Acquired : 9 May 2003 20:37 using AcqMethod SHS-1
 Instrument : Instrumen
 Sample Name : SF
 Misc Info :
 Vial Number : 7



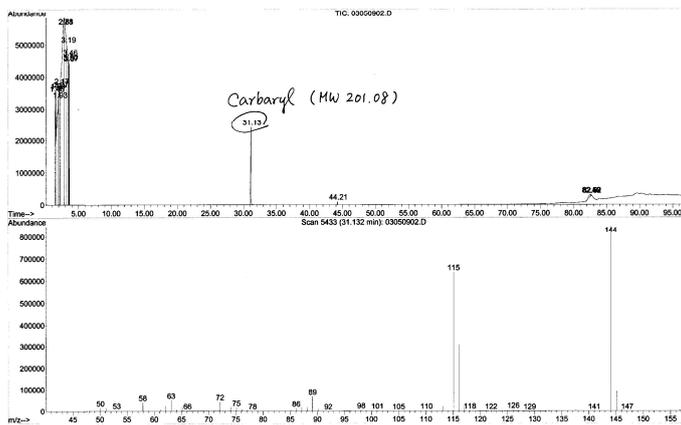
(b)

File : D:\MSDCHEM\1\DATA\03050904.D
 Operator : MIMIKIM
 Acquired : 9 May 2003 15:16 using AcqMethod SHS-1
 Instrument : Instrument
 Sample Name : SC
 Misc Info :
 Vial Number : 4



(c)

File : D:\MSDCHEM\1\DATA\03050902.D
 Operator : MIMIKIM
 Acquired : 9 May 2003 11:42 using AcqMethod SHS-1
 Instrument : Instrument
 Sample Name : SA
 Misc Info :
 Vial Number : 2



(d)

Fig. 3-8-4 (a) GC-MSD chromatogram of pesticide standard I. (b) GC-MSD chromatogram of pesticide standard II. (c) GC-MSD chromatogram of pesticide standard III. (d) GC-MSD chromatogram of pesticide standard IV.

2. 분석 결과

1) 폐비닐 열분해 재생물질의 간독성 평가 결과

생체 간 독성의 평가방법으로는 간 병변의 표면적인 변화상태 관찰을 비롯하여 시험동물의 체중과 간 중량의 변화를 비교, 측정하여 알아보는 것이 가능하다. 또한 간조직의 손상정도는 간으로부터 혈액으로 방출된 효소활성도를 측정하는 것이 가장 유용한 방법이다. 간 세포의 괴사나 간 조직의 파괴 및 간암의 진행정도에 따라 혈청 GOT나 GPT 등의 효소활성도 측정치는 상승하게 되며 높은 효소활성도를 나타내고 병변의 지표가 된다. 독성비교물질로서 사염화탄소는 cytochrome P450에 의해 독성이 강한 대사물이 되어 결국 간 세포의 지질과산화를 일으키고 중심정맥 주위에 간 세포의 지방변성 및 괴사를 촉진하여 간 장애를 유발한다. 이러한 대사물이 간 microsome의 막단백과 강하게 결합하여 막의 지질과산화 반응을 촉진하여 장애를 일으킴으로써, 단백질 합성의 억제하고 혈중으로 GOT와 GPT를 유리시켜 혈중의 transaminase 활성이 증가되는 것으로 알려져 있다(Sheweita, 2001).

가) 간 중량/ 체중 및 일반증상 변화

모든 시험동물의 체중은 시험물질 투여개시 전과 투여 후 1, 3, 7 및 14일에 측정하였다. 체중변화를 관찰한 결과, 최저용량인 100mg/kg 투여군의 시험동물은 전 시험기간동안 정상적인 체중증가를 나타내었다. 반면, 800mg/kg 이상 고용량투여군의 시험동물에서는 투여 후 1일째의 체중이 최저용량군에 비해 체중증가의 억제가 나타났으며, 투여 후 2일째부터는 정상적인 체중증가가 관찰되었다. 시험 종료 후 치사하여 간장중량을 측정한 결과, Table 3-8-3에 나타낸 바와 같이 시험물질을 0, 100, 200, 400 및 800mg/kg 용량으로 경구 투여시 사염화탄소를 투여한 대조군은 체중과 간중량이 크게 증가하였으나 재활용 재생물질 투여군과 폐플라스틱 물질 투여군 사이에서는 유의할 만한 체중비 차이를 나타내지 않았다. 폐플라스틱 물질 800mg/kg 투여군의 간 중량 6.62g에 비하여 재활용 재생물질 800mg/kg 투여군은 간 중량 6.32g으로 정상 대조군 5.89g과 유사한 정도의 결과를 나타내었다.

일반증상의 관찰시 시험물질의 투여에 기인한 이상증상은 자발운동저하

(decrease of locomotor activity), 호흡수 감소(decreased respiration rate), 유루(lacrimation) 및 복와위(prone position)였으며, 100mg/kg 이상 투여군의 동물에서 투여당일에만 용량의존적으로 관찰되었고, 생존동물의 경우 투여 익일부터는 이상소견이 관찰되지 않았다. 모든 시험 동물에 대하여 투여일에는 투여후 6시간 동안 매 시간, 투여 익일부터 14일까지는 매일 1회 일반증상의 변화, 독성증상 및 사망동물의 유무를 관찰하였다. 14일간 일반상태의 변화와 중독증상, 사망동물의 유무 및 시험물질에 의해 나타날 가능성이 있는 증상에 대하여 주의하여 관찰하였다. 시험 종료후 모든 생존동물을 경추탈골법으로 치사시킨 후 회복하여 육안적으로 모든 내부장기의 이상유무를 관찰하였다.

시험물질 경구투여 후 14일째에 실시한 시험동물의 부검시 모든 투여군의 동물에서 어떠한 이상소견도 관찰되지 않았다. 재활용 재생물질의 경구투여에 의한 독성을 관찰하기 위하여 100, 200, 400 및 800mg/kg 용량으로 군당 6마리씩의 흰쥐에게 1회 경구투여한 후 14일간의 사망률, 일반증상, 체중변화를 관찰하였다. 사망동물은 100mg/kg 이상 투여군에서 투여 후부터 시험종료시까지 관찰되지 않았다. 일반증상을 관찰한 결과 100mg/kg 이상의 투여군에서 투여당일에만 일시적으로 자발운동저하, 호흡수 감소, 유루 및 복와위 등의 전신적인 독성소견들이 용량의존적으로 나타난 것으로 보아 시험물질의 투여에 기인된 독성증상으로 사료된다.

나) 시험동물의 부검소견

시험기간중 사망한 사망동물과 투여 후 14일째에 실시한 생존동물의 부검시 모든 투여군의 동물에서 어떠한 이상소견도 관찰되지 않았다. 열분해 생성물의 경구투여에 의한 독성을 관찰하기 위하여 100, 200, 400 및 800mg/kg 용량으로 6마리씩의 SD통계의 흰쥐에게 1회 경구투여한 후 14일간의 사망률, 일반증상, 체중변화 및 부검소견을 관찰하였다.

사망동물은 모두 100mg/kg 이상 투여군의 동물에서 투여 후부터 시험종료시까지 관찰되지 않았다. 일반증상을 관찰한 결과 100mg/kg 이상의 투여군에서 투여당일에만 일시적으로 자발운동저하, 호흡수 감소, 유루 및 복와위 등의 전신적인 독성소견들이 용량의존적으로 나타난 것으로 보아 시험 물질의 투여에 기인된 독성증상으로 사료된다.

Table 3-8-3. The effects of recycling product or waste vinyl on the body and liver weight changes in rats.

Treatment	Dose(mg/kg)	Body weight (g)	Liver weight (g)	Body/Liver wt.
Untreated		285.5±6.56 [#]	5.89±1.81 [#]	2.06±3.76
CCl ₄		286.6±4.23*	7.24±4.11*	2.52±1.35*
	100	280.4±9.28	6.75±4.40	2.43±3.52
Waste plastic	200	276.8±0.67	6.29±7.60	2.27±4.11
	400	278.3±3.43	6.66±5.68	2.58±2.88*
	800	276.7±0.21*	6.32±7.32*	2.28±4.49
	100	281.0±9.22	6.75±1.40	2.47±2.59
Recycling product	200	277.3±3.73	6.50±4.35	2.45±3.53
	400	282.9±9.8	6.75±4.21	2.39±4.78
	800	279.3±3.69*	6.62±5.04*	2.36±3.92

The results presented are mean±S.E. (n=6).

* Significantly different from the untreated group (p<0.01).

앞서 언급한 바와 같이 본 시험물질의 투여에 기인하여 나타난 사망동물과 독성소견들은 투여당일 또는 투여 익일에만 나타났고, 투여 후 2일째부터는 어떠한 독성소견도 인정되지 않은 것으로 보아 본 시험물질의 1회 투여로 인한 페비닐물질 투여군 및 열분해 파생물질군의 화학물질 급성독성은 없는 것으로 사료된다.

다) 조직병리학적 변화

Fig 3-8-5의 해부한 간사진과 Fig. 3-8-6의 조직 병리학적 검사결과의 사진에서 보이는 바와 같이, 어떠한 처치도 하지 않은 정상군에 비교하여 CCl₄

를 투여하여 간독성을 유발시킨 대조군은 염증과 출혈 및 apoptotic 피사등 복합증상을 보이며, 페비닐 투여군은 간조직의 경화가 보이고 출혈증상이 관찰되는 반면, 재활용 재생물질군은 경미한 손상을 보일 뿐 정상 간조직과 유사한 상태가 관찰되었다.

이상과 같은 결과로 볼때, 페비닐 및 재활용 재생물질 성분을 100mg/kg 이상 투여군의 암수동물에서 투여 후 1일째에 관찰된 일시적인 체중증가의 억제 또한 시험물질의 투여에 기인된 독성영향으로 사료되며, 체중증가의 억제 역시 투여후 2일째부터는 나타나지 않았다. 투여 후 2일째부터는 일반증상의 관찰결과에서 어떠한 독성소견도 인정되지 않은 것으로 보아 본 시험물질의 단회 경구 투여로 인한 페비닐 투여군 및 재활용 재생물질군의 급성독성은 발견되지 않았다. 한편, 시험동물의 부검시 모든 투여군의 시험동물 내부장기에서 어떠한 독성소견도 인정되지 않았으며 경미한 차이를 보이는 간장조직 검정결과로 보아 본 시험물질의 단회 투여로 인한 페비닐 투여군 및 재활용 재생물질군의 급성독성은 없는 것으로 사료된다. 또한, 시험동물에 있어서 페비닐 및 재활용 재생물질의 단회 경구투여 결과는 자발운동저하, 호흡수 감소, 유루, 복와위, 체중의 증가 억제 및 특이적인 일반증상 소견은 관찰되지 않음을 확인하였다.

라) 생화학적 분석

간으로부터 혈액으로 방출된 효소의 활성측정은 간 손상 연구에 있어서 가장 유용한 방법 중의 하나이다. 특히, 혈청 중 GPT 및 GOT의 활성상승은 간 손상으로 인한 간 세포의 피사와 간 조직의 파괴가 진행됨에 따라 transaminase가 혈중으로 유리되어 높은 활성을 나타내는 것이므로 간 세포의 변성 및 피사의 지표가 된다(McCay, 1984).

체혈 및 혈장 분리는 시료의 종 투여 18시간에 치사시킨 후 복부 정중선을 절개하여 심장에서 체혈하고, 4℃에서 30분 방치한 후 3000rpm에서 20분간 원심 분리하여 얻은 혈청을 검체로 사용하였다. 간조직 중 cholesterol 측정엔 시료의 최종 투여 18시간 후 적출한 간조직 중 일부를 취하여 phosphate buffer(pH 7)에 넣고 1분간 분쇄한 후 10% liver homogenate를 만들고

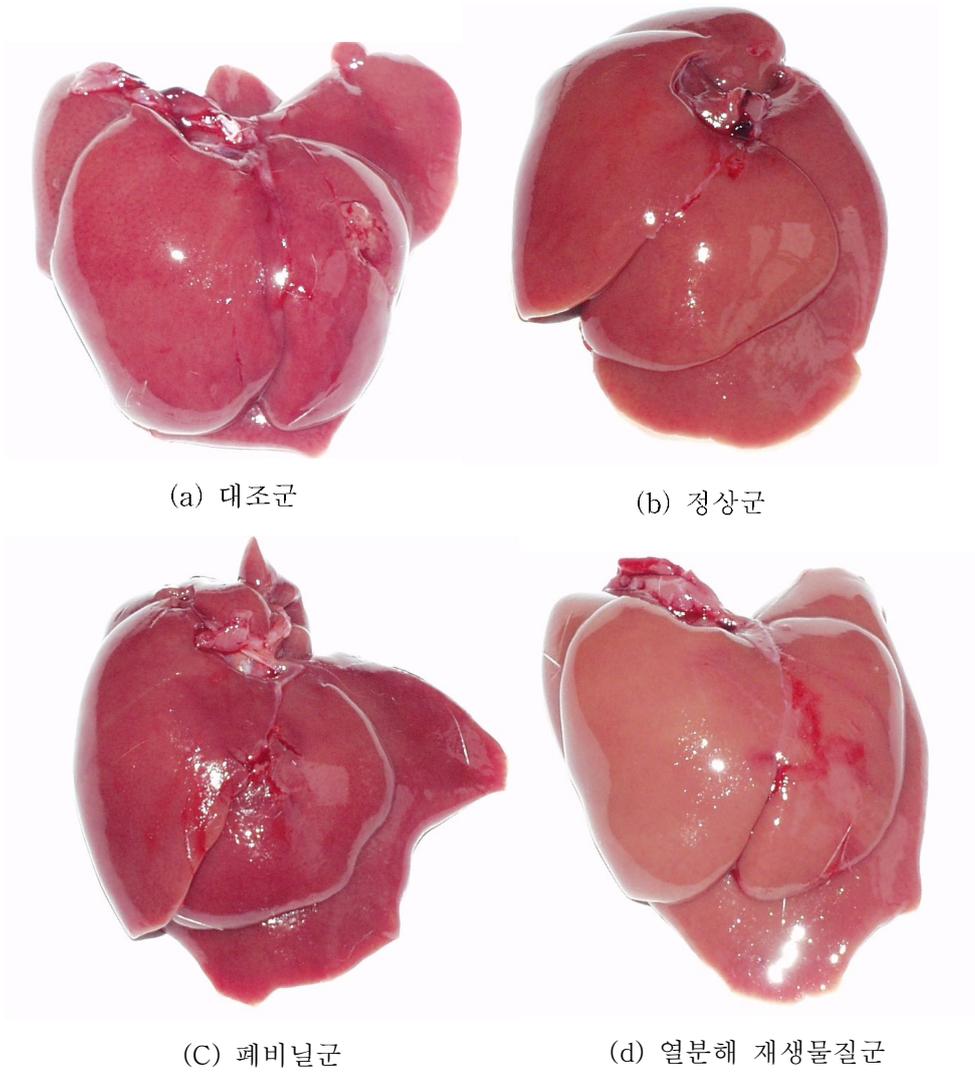


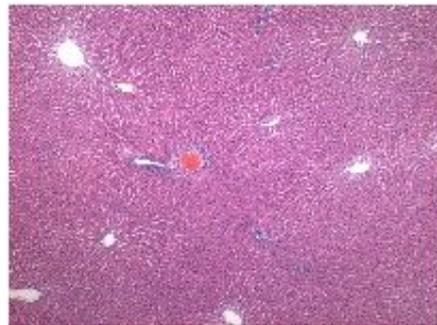
Fig. 3-8-5. Morphological changes of liver of waste vinyl, pyrolysis product and CCl_4 -intoxicated rats. (a) CCl_4 -intoxicated, (b)Untreated, (c)waste vinyl, (d)pyrolysis product



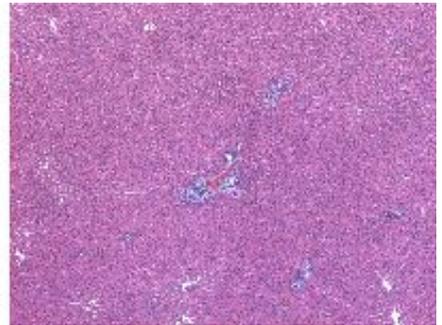
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3-8-6. Histopathology of liver after treatment with (a)CCl₄-intoxicated, (b)Untreated, (c)waste vinyl, (d)pyrolysis product (H&E ×400).

cholesterol kit를 이용하여 분석하였다

Fig 3-8-7과 Fig 3-8-8의 그래프는 페비닐 및 재활용 재생물질의 간독성을 평가하기 위하여 시험물질을 0, 100, 200, 400 및 800mg/kg 용량으로 경구투여한 후 혈청내 간장 손상지표인 GOT와 GPT를 측정된 결과를 나타낸 그래프이다. 오른쪽에 표시한 페비닐 투여군에 비교하여 왼쪽에 표시한 재활용 재생물질 투여군의 혈청 GOT와 GPT 활성도 수치가 100mg/kg 용량군 이상에서 저하된 결과를 나타내었다. 이러한 결과들은 페비닐 성분을 투여한 시험군보다 재활용 재생물질 성분을 투여한 시험군의 외부독성물질 투여에 의한 생체독성의 영향과 생체에 가해진 스트레스 강도가 작았음을 의미하는 것이

다.

Fig 3-8-7에 나타낸 바와 같이 즉, GOT 활성은 사염화탄소를 투여하지 않는 정상군은 52.4 ± 2.63 unit/l인 것에 비하여, 사염화탄소 투여로 간독성이 유발된 대조군은 178.61 ± 9.25 unit/l로써 약 3.4배가 증가하였다. 혈청생화학 수치가 어떠한 처치도 하지 않은 정상군에 비하여 유의성있게 증가하여 간장해가 유발되었음을 확인하였다. 재활용 재생물질을 0, 100, 200, 400 및 800mg/kg 용량으로 경구투여시 경미한 차이로 폐비닐 투여군보다 GOT 활성증가를 저하시킨 결과를 나타내었다. GPT 활성도 측정 결과에서도 사염화탄소 투여로 인하여 증가된 GPT 활성은 정상군이 26.8 ± 1.81 unit/l 인 것에 비해 사염화탄소의 투여로 간독성이 유발된 대조군은 176.9 ± 4.11 unit/l로 약 6.6배 증가하였다.

재활용 재생물질을 0, 100, 200, 400 및 800mg/kg 용량으로 경구투여시 모든 폐비닐 물질 투여군보다 GPT 증가수치를 감소시킨 효과를 나타내었다 (Fig. 3-8-8).

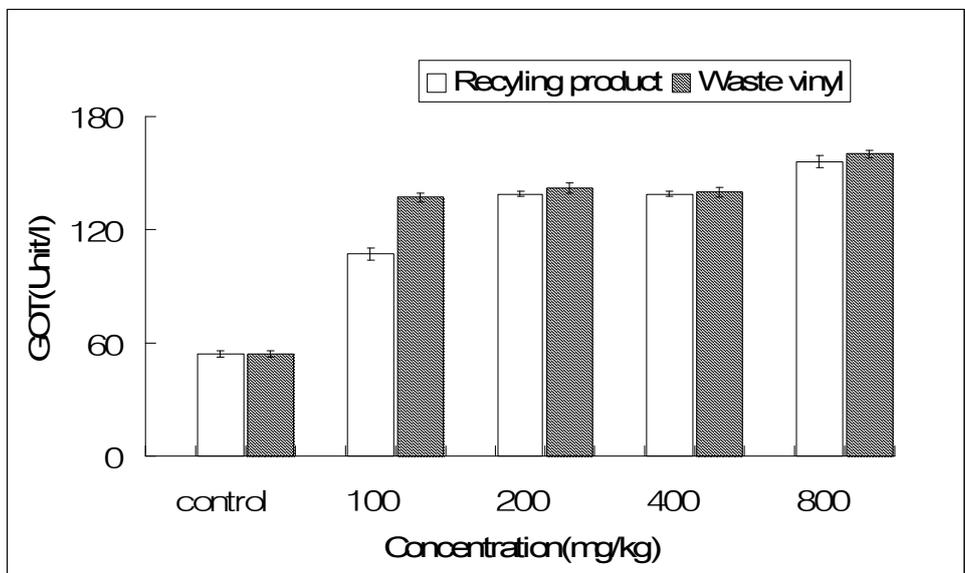


Fig. 3-8-7 Effect of recycling product or waste plastic on the serum GOT activities in rats. The results presented are means \pm S.D. (n=6).

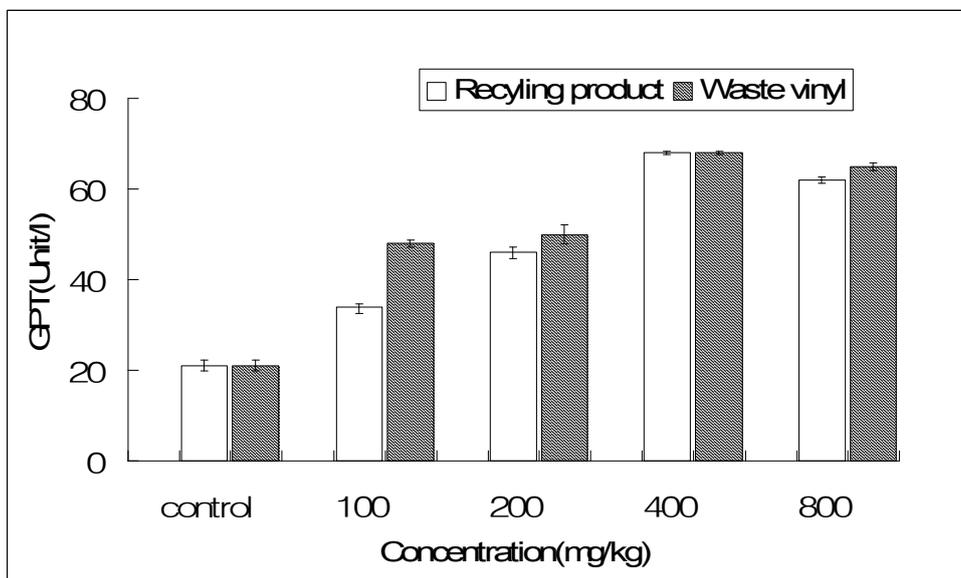


Fig. 3-8-8 Effect of recycling product or waste plastic on the serum GPT activities in rats. The results presented are means±S.D. (n=6).

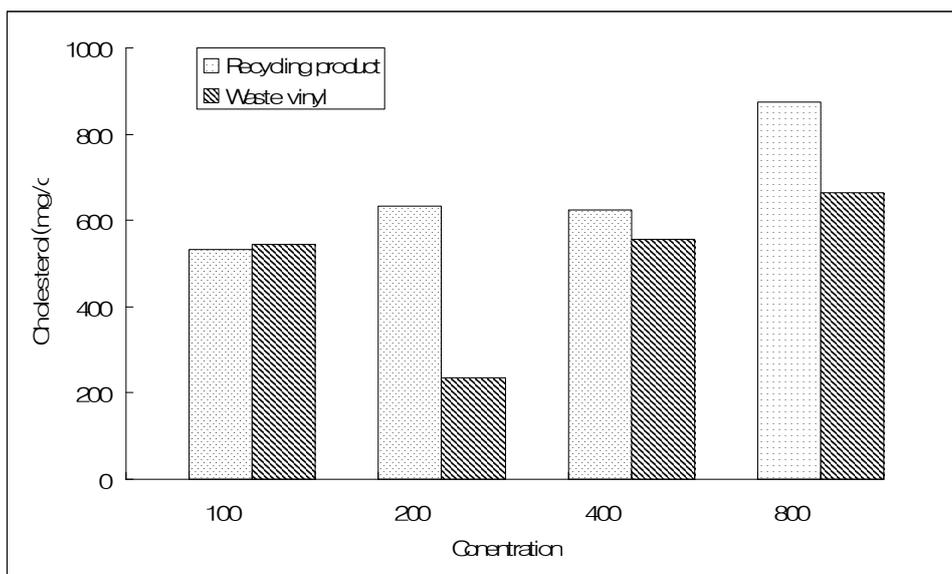


Fig. 3-8-9 Effect of waste vinyl and pyrolysis product on hepatic cholesterol contents in rats.

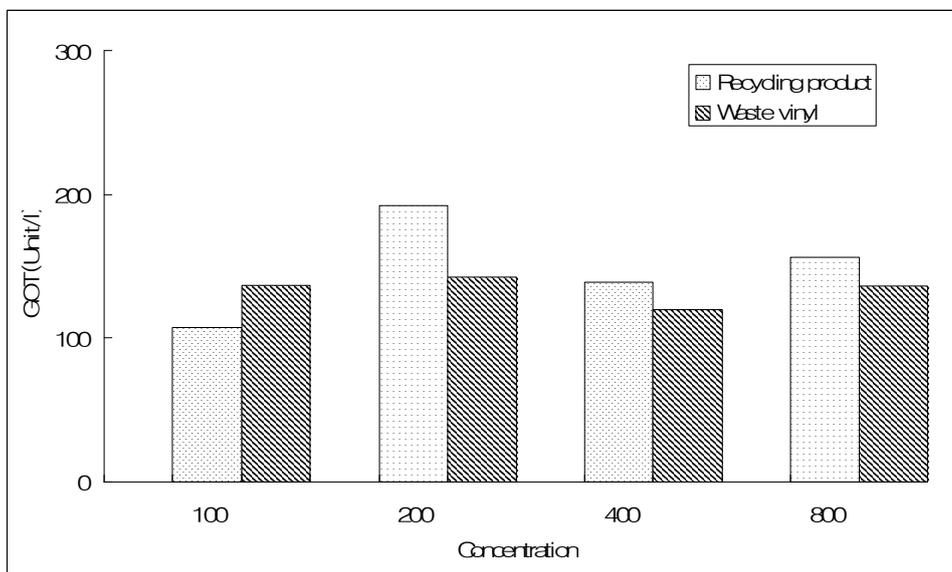


Fig. 3-8-10 Effect of waste vinyl and pyrolysis product on hepatic GOT activities in rats.

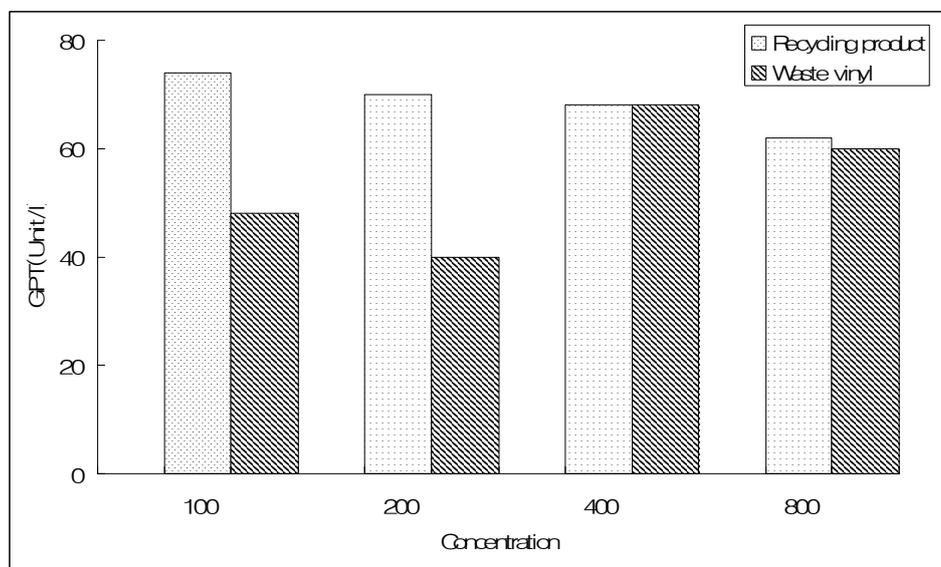


Fig. 3-8-11 Effect of waste vinyl and pyrolysis product on hepatic GPT activities in rats.

Fig 3-8-9의 data는 폐비닐 및 열분해 파생물질의 간독성을 관찰하기 위하여 시험물질을 100, 200, 400 및 800mg/kg 용량으로 경구투여한 후 Cholesterol 수치를 측정된 결과를 나타낸 그래프이다. 왼편에 표시한 폐비닐물질 투여군에 비교하여 오른편에 표시한 열분해 파생물질 투여군의 Cholesterol 수치가 100 mg/kg 용량군 이상에서 감소된 결과를 나타내었다.

혈청 aminotransferase 활성 측정은 혈청 alanine aminotransferase와 aspartate aminotransferase를 kit를 이용하여 분석하였다. Reitman-Frankel의 방법에 의하여 영동제약 kit를 사용하여 측정하였다. 혈청 albumin level 측정은 혈청내 albumin level을 표준혈청 기준 kit를 이용하여 UV 630 nm에서 분석하였다. Fig 3-8-10과 Fig 3-8-11의 그래프는 폐비닐 및 열분해 파생물질의 간독성을 관찰하기 위하여 시험물질을 100, 200, 400 및 800mg/kg 용량으로 경구투여한 후 혈청 aminotransferase 활성을 측정된 결과를 나타낸 그래프이다. 왼편에 표시한 폐비닐물질 투여군에 비교하여 오른편에 표시한 열분해 파생물질 투여군의 혈청 aminotransferase 활성도 수치가 100mg/kg 용량군 이상에서 현저하게 감소된 결과를 나타내었다.

Fig 3-8-12의 그래프는 폐비닐 및 열분해 파생물질의 생체독성을 관찰하기 위하여 시험물질을 100, 200, 400 및 800mg/kg 용량으로 경구투여한 후 Albumin 수치를 측정된 결과를 나타낸 그래프이다. 왼편에 표시한 폐비닐물질 투여군에 비교하여 오른편에 표시한 열분해 파생물질 투여군의 Albumin 수치가 전체적으로 유사한 결과를 나타내었다. albumin 감소는 합성재료(단백이나 amino산) 부족 또는 합성기능 저하로 일어나지만 혈관의 또는 요로의 누출이 생길 경우에도 albumin이 감소된다. Globulin은 광범위한 감염증, 염증성 질환, 종양 등으로 증가하는데 다양한 단백질성분으로 구성되어 있으므로 globulin의 증감으로는 정확한 진단 정보를 얻기가 곤란하다. 따라서 정확한 진단을 위해서는 개개의 혈청단백 또는 단백질군의 이상을 질적 및 양적인 면에서 해석할 필요가 있다. A/G비는 정상이므로 동시에 반드시 총단백량을 검토할 필요가 있다. 또한 혈청 albumin을 제외한 다른 혈청 단백질은 당단백이다.

고 LD 혈증은 적혈구에서 유래한 용혈성빈혈, 악성빈혈, 발작성 야간혈 색소뇨증등과 간에서 유래한 급성간염(만성간염에서는 LD활성 증가가 현저하지 않다) 및 신장에서 유래한 신장경색등이 있을 수 있으며 Fig 3-8-13의 그래프

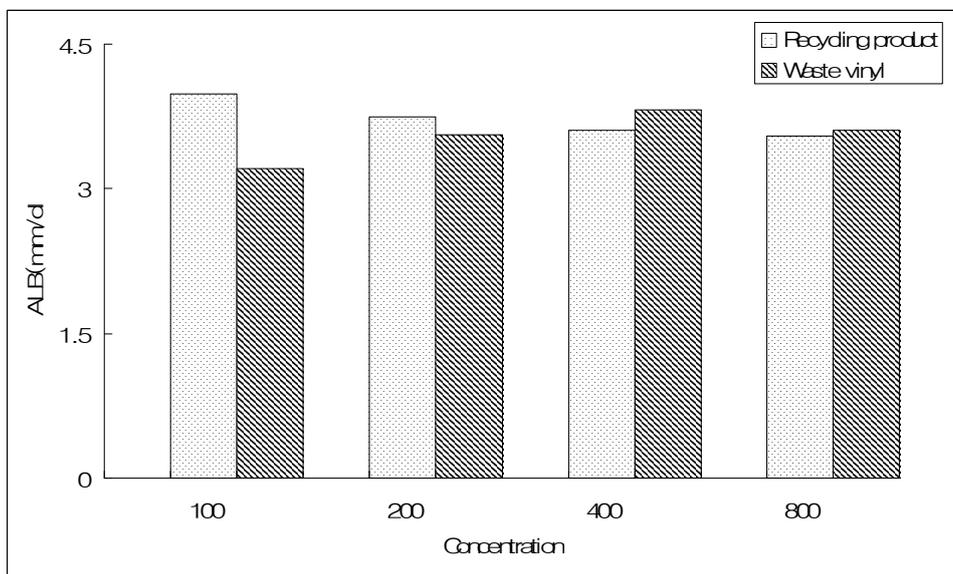


Fig. 3-8-12 Effect of waste vinyl and pyrolysis product on ALB contents in rats.

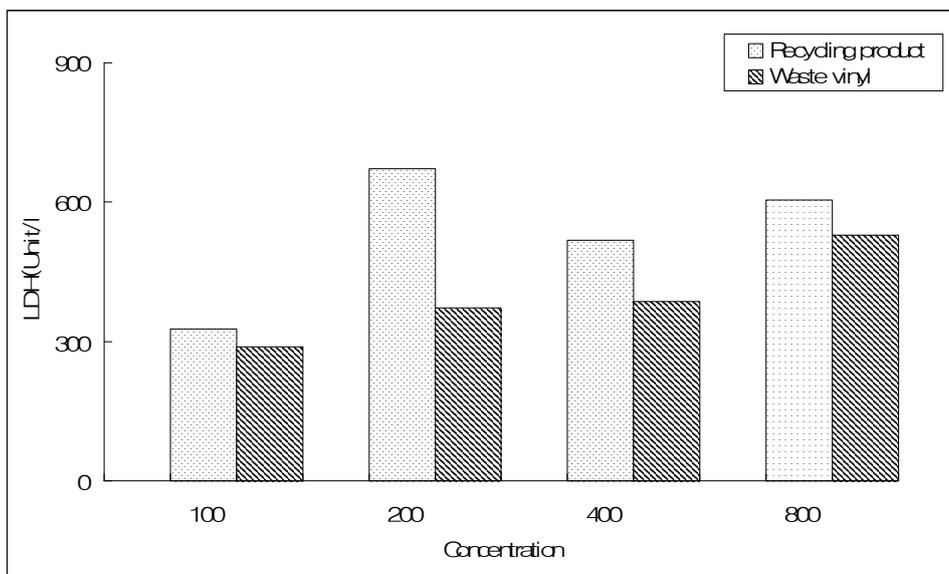


Fig. 3-8-13 Effect of waste vinyl and pyrolysis product on LDH levels in rats.

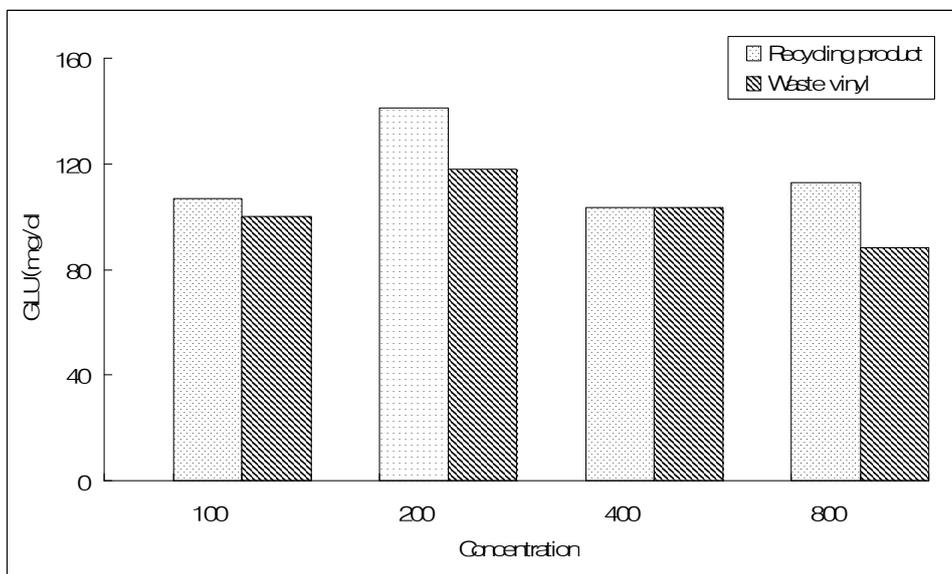


Fig. 3-8-14 Effect of waste vinyl and pyrolysis product on Glucose contents in rats.

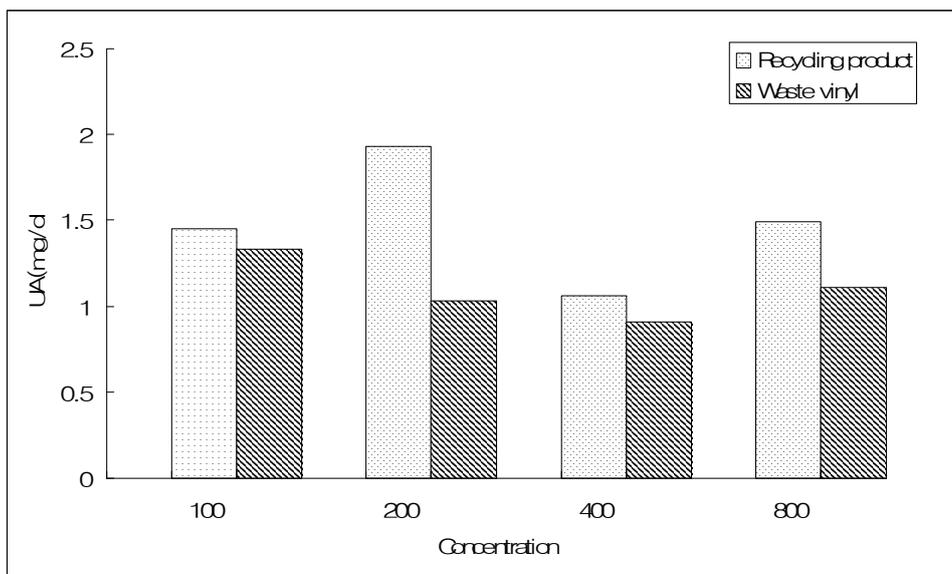


Fig. 3-8-15 Effect of waste vinyl and pyrolysis product on Uric acid contents in rats.

는 폐비닐 및 열분해 파생물질의 생체독성을 관찰하기 위하여 시험물질을 100, 200, 400 및 800mg/kg 용량으로 경구투여한 후 LDH 수치를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다. 왼편에 표시한 폐비닐물질 투여군에 비교하여 오른편에 표시한 열분해 파생물질 투여군의 LDH 수치가 모든 시험군에서 감소된 결과를 나타내었다.

임상적으로 고혈당을 보이는 경우 당뇨병을 의심하나 다른 상태에서도 고혈당을 나타내는 경우가 있다. 임상적으로 당뇨병 이외에 고혈당을 나타내는 경우는 감상선기능항진, 위정제, 췌장질환, 두부외상, 뇌출혈, 임신등이 있다. 그리고 비만, 일시적인 과식으로도 고혈당을 나타낸다. 저혈당은 insulin의 과잉분비(고 insulin 혈증: 최도선증), 뇌하수체전엽기능저하증에도 나타나고 당뇨병 치료제의 과잉투여에 주의를 하여야 한다. 혈청중의 Uric Acid가 상승하는 것은 신장배설기능의 저하, 혹은 미처 배설못할정도로 body cell의 파괴가 심한 경우이다. 높은 것이 중요한 진단적 의의를 가지는 경우는 통풍, 임신중독증, 그 외에도 급성감염증, 백혈병 또는 방사선이나 항암제로 tumor치료시 볼수 있다. Uric acid의 상승정도와 그 병 자체의 정도와는 일치하지 않는다. Fig 3-8-14와 Fig 3-8-15의 그래프는 폐비닐 및 열분해 파생물질의 생체독성을 관찰하기 위하여 시험물질을 100, 200, 400 및 800mg/kg 용량으로 경구투여한 후 Glucose와 Uric acid 수치를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다. 왼편에 표시한 폐비닐물질 투여군에 비교하여 오른편에 표시한 열분해 파생물질 투여군의 Glucose와 Uric acid 수치가 전체적으로 모든 시험군에서 감소된 결과를 나타내었다.

여러 가지 질병에 전반적인 경향으로 albumin은 변동하지 않거나 감소한다. Albumin의 양이 감소하는 반면 globulin은 증가한다. 따라서 A/G비는 많은 질환에서 감소하는 경향이 있기 때문에 보조적인 정보로서 유용하다. Albumin감소는 합성재료(단백이나 amino산)부족 또는 합성기능 저하로 일어나지만 혈관의 또는 요로의 누출이 생길 경우에도 albumin이 감소된다. Glogulin은 광범위

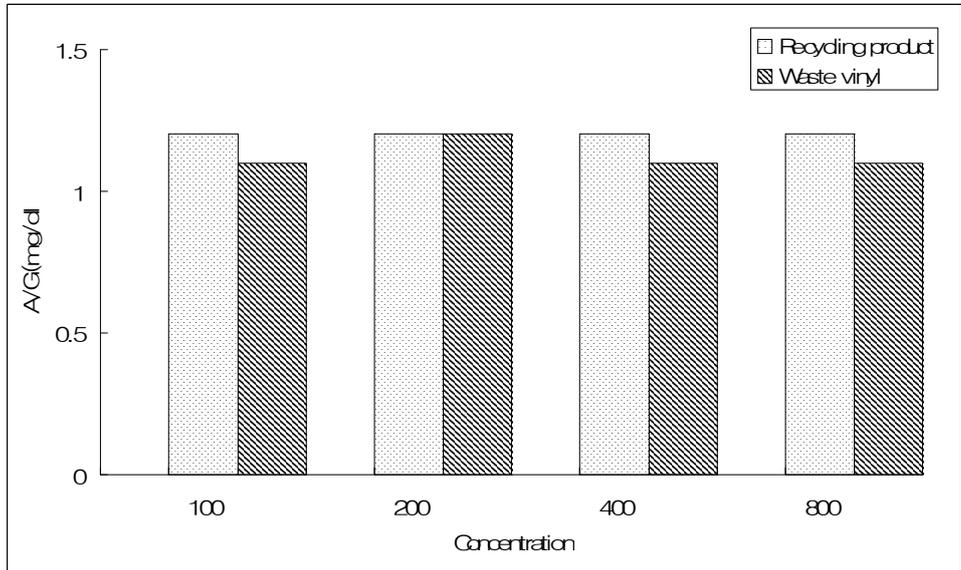


Fig. 3-8-16 Effect of waste vinyl and pyrolysis product on A/G ratio levels in rats.

한 감염증, 염증성질환, 종양 등으로 증가하는데 다양한 단백질성분으로 구성되어 있으므로 globulin의 증감으로는 정확한 진단 정보를 얻기가 곤란하다. 따라서 정확한 진단을 위해서는 개개의 혈청단백 또는 단백질군의 이상을 질적 및 양적인 면에서 해석할 필요가 있다. A/G비는 정상이므로 동시에 반드시 총단백량을 검토할 필요가 있다. 또한 혈청 albumin을 제외한 다른 혈청 단백질은 당단백이다. Fig 3-8-16의 그래프는 폐비닐 및 열분해 파생물질의 생체독성 A/G 수치를 측정된 결과를 나타낸 그래프이다. 왼편에 표시한 폐비닐물질 투여군에 비교하여 오른편에 표시한 열분해 파생물질 투여군의 A/G 수치가 전체적으로 모든 시험군에서 유사한 결과를 나타내었다.

이상과 같은 결과로 볼때, 폐비닐물질 및 열분해 파생물질 성분을 100mg/kg 이상 투여군의 암수동물에서 투여 후 1일째에 관찰된 일시적인 체중증가의 억제 또한 시험물질의 투여에 기인된 독성 영향으로 사료되며, 체중증가의 억제 역시 투여후 2일째부터는 나타나지 않았다. 한편, 시험동물의 부검시 모든 투여군의 동물에서 어떠한 독성소견도 인정되지 않은 것으로 보아 본 시험물질의 단회 투여로 인한 폐비닐물질 투여군 및 열분해 파생물질군의 화학물질 급

성독성은 없는 것으로 사료된다. 또한, 시험동물에 있어서 폐비닐 및 열분해 파생물질의 단회 경구투여 결과는 자발운동저하, 호흡수 감소, 유루, 복와위, 체중의 증가 억제 및 특이적인 부검소견은 발견되지 않았다. 시험동물의 혈액 생화학적 검사에서는 폐비닐물질 및 열분해 파생물질의 혈청 Cholesterol, 혈청 Alanine aminotransferase와 Aspartate aminotransferase, Albumin 수치, LDH, Glucose, Uric acid, A/G 비 등의 생화학적 활성도를 측정된 결과들에서는 폐비닐물질을 투여한 시험군에서 나타난 결과와 비교하여 열분해 파생물질을 투여한 시험군에서 나타난 결과가 감소된 통계그래프를 보였다.

이러한 결과들은 폐비닐물질을 투여한 시험군보다 열분해 파생물질을 투여한 시험군의 외부독성물질 투여에 의한 생체독성의 영향과 생체에 가해진 스트레스강도가 작았음을 의미하는 것이다.

2) 폐비닐 열분해 재생물질의 독성평가 결과

가) 일반증상 변화

폐비닐 열분해 재생물질의 경구투여에 의한 독성을 관찰하기 위하여 100, 200, 400 및 800mg/kg 용량으로 군당 6마리씩의 흰쥐에게 1회 경구투여한 후 14일간의 사망률, 일반증상, 체중변화를 관찰하였다. 모든 시험동물의 체중은 시험물질 투여개시 전과 투여 후 1, 3, 7 및 14일에 측정하였다. 체중변화를 관찰한 결과, 최저용량인 100mg/kg 투여군의 시험동물은 전 시험 기간동안 정상적인 체중증가를 나타내었다. 반면, 800mg/kg 이상 고용량투여군의 시험동물에서는 투여 후 1일째의 체중이 최저 용량군에 비해 체중증가의 억제가 나타났으며, 투여 후 2일째부터는 정상적인 체중증가가 관찰되었다.

모든 시험 동물에 대하여 투여일에는 투여 후 6시간 동안 매 시간, 투여 일일부터 14일까지는 매일 1회 일반증상의 변화, 독성증상 및 사망동물의 유무를 관찰하였다. 14일간 일반상태의 변화와 중독증상, 사망동물의 유무 및 시험물질에 의해 나타날 가능성이 있는 증상에 대하여 주의하여 관찰하였다. 시험 종료 후 모든 생존동물을 경추탈골법으로 치사시킨 후 회복하여 육안적으로 모든 내부 장기의 이상유무를 관찰하였다.

부검시 육안적 소견에서 폐비닐 대조군의 간장은 뚜렷이 종대되었고, 표면은 황색으로 지방간의 외형적 소견을 나타내었으며 소엽은 결절상을 나타내었

다. 페비닐 재생물질군의 간장은 거의 정상에 가까운 소견을 나타내었다. (Shin, H., 2004)

일반증상의 관찰시 시험물질의 투여에 기인한 이상증상은 자발운동저하 (decrease of locomotor activity), 호흡수 감소(decreased respiration rate), 유루(lacrimation) 및 복와위(prone position)였으며, 100mg/kg 이상 투여군의 동물에서 투여당일에만 용량의존적으로 관찰되었고, 생존동물의 경우 투여 익일부터는 이상소견이 관찰되지 않았다.

시험물질 경구투여 후 14일째에 실시한 시험동물의 부검시 모든 투여군의 동물에서 어떠한 이상소견도 관찰되지 않았다. 사망동물은 100mg/kg 이상 투여군에서 투여 후부터 시험종료시까지 관찰되지 않았다. 일반증상을 관찰한 결과 100mg/kg 이상의 투여군에서 자발운동저하, 호흡수 감소, 유루 및 복와위 등의 전신적인 독성소견들이 용량의존적으로 투여당일에만 일시적으로 관찰되었다.

나) 혈액 생화학적 변화

기준치 비교를 위하여 대조군에 투여한 사염화탄소는 생체 내에서 cytochrome P-450에 의해 free radical로 대사되어 생체막의 지질과산화 반응을 촉진시켜 간에서 단백질 합성의 억제, 간 ATP양의 감소, 혈중 GOT, GPT 등의 일탈을 일으켜 혈중의 transaminase 활성이 증가하고 간세포의 지방변성 및 괴사 등을 촉진하여 간장해를 유발한다고 알려져 있다.(Sheweita, S., 2001) LDH는 거의 어느 조직에나 다 분포되어 있는 효소로서 pyruvic acid와 lactic acid 간의 가역적 전환에 관여하여 촉매작용을 한다. LDH를 풍부히 내포한 조직이 파괴될 때 혈액중으로 방출되어 혈청 LDH가 올라가게 된다.

LDH는 전기 영동법에 의하여 isozyme들로 다시 구분될 수 있는데 LDH₁은 주로 심근에 많고 LDH₅는 간에 많다. 따라서 isozyme들을 구분하여 측정하면 어느 정도 그 유래하는 조직까지 추정할 수 있으나 보통은 total LDH를 측정하며 간 기능 검사에 많이 사용된다.(Hofman and Popper, 1987)

Table 3-8-4에 나타난 바와 같이 혈청 LDH 활성은 사염화탄소 투여군에서 581.5U/L까지 약 62%정도 활성이 증가되었으나, 페비닐군에서는 519U/L

로 유의성있는 결과를 나타내었다. 재생물질군은 289U/L로 정상군 수준이었다. 사염화탄소 투여는 혈청 total cholesterol 함량을 정상군 40.00mg/dl에서 56.50mg/dl으로 증가시켰으나, 재생물질군에서는 거의 정상군 수준인 38.0mg/dl로 감소시켰다.

간 경변 등에서 유발되는 담관폐색의 지표로 알려진(Sherlock, 1992) total bililubin 치는 대조군에 비해 재활용품군의 수치가 현저하게 감소되어 있었다.($p < 0.01$) 페비닐 투여군의 total bililubin 치는 투여군에 비하여 감소하는 경향을 나타내었으나 유의한 변화는 인정되지 않았다. 간 섬유화 등에서 단백질 합성의 저하를 나타내는 혈청 bililubin 치는 대조군의 낮은 치에 비하여 재활용품 투여군의 수치는 현저하게 증가되어 있었다. 페비닐 투여군에서 혈청 bililubin 치는 대조군에 비하여 증가하는 경향을 나타내었으나, 유의성있는 변화는 나타내지 않았다.

당뇨병 진단의 필수인 혈당량 변화에 대한 영향은 Table 3-8-5에 나타난 바와 같이 페비닐 물질군은 141.1mg/dl로 사염화탄소 투여 대조군의 154.6 mg/dl에 비해 1.2배 정도 유의성있는 증가를 보였다.($p < 0.01$) 재활용품군은 99.9mg/dl 으로 정상군 수준이었다.

이는 재활용품군이 대조군에 의해 파괴된 랑겔한스섬의 세포를 회복시키거나 인슐린 생성을 촉진시키는 것으로 사료된다. TP 수치는 사염화탄소 투여군에서 6.3g/dl까지 감소되었으나, 페비닐 군에서는 6.92g/dl로 유의성있는 결과는 나타내지 않았다. 재활용품군은 7.0g/dl로 정상군 수준이었다. 또한 재활용품 투여군의 albumin 수치도 사염화탄소 투여군에 비하여 유의성있는 결과는 나타내지 않았다.(Table 3-8-6).

간 기능 담도계 장애의 지표인 AIP는 골아세포, 간세포의 담즙세관막, 신장의 근위세뇨관 및 백혈구 등에 존재하며, 소아와 임신부에서는 정상인보다 높은 활성을 보인다. 혈청 AIP활성의 상승은 간담도계 질환이나 신장 및 골조직의 질환이 있을 때 나타난다.

특히 내인성 담즙은 소수성(hydrophobicity)이 있기 때문에 담도 폐쇄로 인해 담즙이 장기간 정체되면 일차적으로 세담관에 손상을 주고 지속적으로 정체되는 경우 간세포까지 손상된다.(Samuel, Y. and Yonsop, C., 1986) ALP 활성은 Table 3-8-7에서와 같이 정상군의 301U/L에서 사염화탄소 투여로

586U/L로 증가하였으나, 페비닐군에서는 427U/L를 나타내었다. 재활용품 투여군은 거의 정상군 수준인 331U/L이었다. 혈청 triglyceride 함량변화는 사염화탄소 투여로 88.2mg/dl으로 증가되고 재활용품 투여군은 거의 정상군 수준인 65.5mg/dl이었다.

페비닐군에서는 113.8mg/dl를 나타내었으나 유의성은 없었다. 비정상적인 지질대사는 인슐린의 결핍으로 triglyceride의 가수분해가 촉진되고 결과적으로 glycerol과 free fatty acid로의 전환이 증가된 것으로 사료된다. 간 손상을 일으키는 많은 물질은 triglyceride의 형태로 parenchymal cell에 지방축적을 일으킨다. 일반적으로 triglyceride의 축적은 parenchymal cell에 의한 triglyceride의 합성과 순환계로의 방출사이의 불균형에 의한 것이라 사료된다. 이와 같이 glucose가 저용량 투여군 및 400 및 800mg/kg 투여군에서 유의성있게 감소하였으며($p < 0.01$), 그 외에 페비닐투여군의 일부 항목에서 산발적인 변화가 있었으나 그 변동폭이 적고 용량상관성이 없었으며 모두 정상범주 이내였던 것으로 보아 독성학적 중요성은 낮은 것으로 사료된다.

이상과 같은 결과로 볼 때, 페비닐 및 재생물질 성분을 100mg/kg 이상 투여군에서 투여 후 1일째에 일시적인 체중증가의 억제를 나타내었으나 투여 후 2일째부터는 나타나지 않았다.

일반증상의 관찰결과, 어떠한 독성소견도 발견되지 않은 것으로 보아 본 시험물질의 단회 경구 투여로 인한 페비닐 투여군 및 재생물질군의 급성독성은 없는 것으로 사료되었다. 한편, 시험동물의 부검시 모든 투여군의 시험동물 내부 장기에서 어떠한 독성소견도 인정되지 않았으며 본 시험물질의 단회 투여로 인한 페비닐 투여군 및 재활용 파생물질군의 급성독성은 없는 것으로 사료된다. 또한, 시험동물에 있어서 페비닐 및 재활용 파생물질의 단회 경구투여 결과는 자발운동저하, 호흡수 감소, 유루, 복와위, 체중의 증가 억제 및 특이적인 일반증상 소견은 관찰되지 않음을 확인하였다. 혈액 생화학적 검사결과는 alkaline phosphatase, total bilirubin, albumin, creatine kinase, blood urea nitrogen, total bilirubin, total protein, triglyceride, albumin, Y-glutamyl transpeptidase, lactate dehydrogenase, albumin/globulin ratio, triglyceride 레벨 평가 등에서 유의성있는 변화수치는 나타나지 않았음을 확인하였다.

Table 3-8-4. The effects of single oral injection of recycling product or waste plastic on the CK, LDH and TBI changes in rats.

Treatment		CK	LDH	TB
Dose(mg/kg)		(U/L)	(U/L)	(mg/dl)
untreated		457±47.83 [#]	359±121.81 [#]	0.22±0.13 [#]
CCl ₄		707±38.97*	581±180.31*	0.26±0.12
Waste plastic	100	533±33.67	327±21.89	0.25±0.15
	200	624±17.39*	519±32.21*	0.24±0.10
	400	874±63.60*	606±44.50*	0.23±0.11
	800	1134±75.70*	872±219.5*	0.21±0.08
Recycling product	100	436±42.25	289±37.26	0.27±0.04
	200	544±20.21	373±46.95	0.19±0.06
	400	557±49.50	386±110.4	0.2±0.02
	800	664±47.40	530±63.61	0.2±0.05

The results presented are mean±S.E. (n=6).

* Significantly different from the untreated group (p<0.01).

- TB: total bilirubin, CK: creatine kinase, LDH: lactate dehydrogenase

Table 3-8-5. The effects of single oral injection of recycling product or waste plastic on the BUN, Glu and UA changes in rats.

Treatment		BUN	Glu	UA
Dose(mg/kg)		(mg/dl)	(mg/dl)	(mg/dl)
untreated		28.9±4.23 [#]	101.3±6.46 [#]	1.85±0.81 [#]
CCl ₄		20.3±4.39	154.6±6.25*	1.49±0.35
Waste plastic	100	41.4±1.95*	107.0±5.13	1.45±1.79
	200	27.3±8.37	141.1±5.59*	1.93±0.17
	400	23.3±4.27	123.4±6.08	1.06±0.58
	800	26.2±2.34	112.9±7.77	1.49±0.17
Recycling product	100	38.2±1.39	99.9±0.70	1.53±0.41
	200	25.7±2.62	118.1±5.70	1.03±0.11
	400	30.1±0.78	103.4±8.50	1.41±0.21
	800	29.8±0.49	88.4±9.79	1.01±0.06

The results presented are mean±S.E. (n=6).

* Significantly different from the untreated group (p<0.01).

- BUN: blood urea nitrogen, Glu: glucose, UA: uric acid

Table 3-8-6. The effects of single oral injection of recycling product or waste plastic on the Alb, TP and A/G ratio changes in rats.

Treatment		Alb	TP	A/G ratio
Dose(mg/kg)		(g/dl)	(g/dl)	
untreated		3.47±0.21 [#]	6.84±0.29 [#]	1.15±1.10 [#]
CCl ₄		3.59±0.27	6.38±0.38	1.25±0.16
Waste plastic	100	3.99±0.21	7.2±0.23	1.2±0.88
	200	3.75±0.28	6.92±0.17	1.2±0.21
	400	3.61±0.15	6.56±0.70	1.2±0.55
	800	3.55±0.20	6.52±0.44	1.2±0.42
Recycling product	100	3.21±0.28	6.46±0.28	1.1±0.26
	200	3.56±0.14	7.0±0.42	1.3±0.30
	400	3.82±0.67	7.21±0.10	1.1±0.08
	800	3.71±0.37	7.08±0.21	1.1±0.09

The results presented are mean±S.E. (n=6).

* Significantly different from the untreated group (p<0.01).

- Alb: albumin, TP: total protein, A/G ratio: albumin/ globulin ratio

Table 3-8-7. The effects of single oral injection of recycling product or waste plastic on the TG, ALP and GGT changes in rats.

Treatment		TG	ALP	GGT
Dose(mg/kg)		(mg/dl)	(U/L)	(U/L)
untreated		88.2±46.76 [#]	301±51.62 [#]	1.5±0.76 [#]
CCl ₄		138.8±22.50*	586±95.63*	2±1.33*
Waste plastic	100	113.8±7.37*	412±65.63	0±0.06
	200	84.2±15.44	427±74.61	2±1.01*
	400	77.2±21.21	487±55.54*	3±1.42*
	800	51.3±7.51	548±43.44*	1±0.96
Recycling product	100	65.5±9.54	331±24.88	0±0.04
	200	57.5±7.78	357±14.85	0±0.05
	400	72.6±16.30	375±25.60	2±1.49*
	800	74.7±12.80	489±66.34*	2±0.34*

The results presented are mean±S.E. (n=6).

* Significantly different from the untreated group (p<0.01).

- TG: triglyceride, ALP: alkaline phosphatase, GGT: Y-glutamyl transpeptidase

3) 폐비닐 열분해 재활용품 중의 잔류농약 분석

농업용 폐비닐에 있어서 농약잔류량은 투입량에 의해 좌우되지만 토양 및 기상조건 등에 따라서도 달라진다. 살포한 농약은 대부분 토양에 떨어지고 투입된 농약은 휘산, 용탈, 분해 등 여러 과정을 통하여 토양으로부터 소실된다. 잔류농약의 분해는 대부분 미생물에 의하며 세균, 방선균, 사상균, 효모 및 단세포조류에 이르기까지 많은 종류의 미생물이 농약의 분해에 관여하며, 이러한 원리는 폐수의 정화기술로도 많이 이용되고 있다.(Garcia-Repetto et al, 1996; Tomoko, 1995)

질량분석기는 대다수 유기화합물을 검출할 수 있는 기기로서, 다른 검출기에서는 확인하기 어려운 물질에 관한 정보를 제공해 줄뿐만 아니라 electron impact(EI), positive chemical ionization(PCI) 등의 방법으로 목적 시료성분을 높은 감도로써 검출할 수 있다는 장점이 있다. 미지시료에 대한 농약 잔류도를 검색할 경우 한 번의 시료주입으로 retention time과 spike peak에 의한 정성과 정량이 가능하며, 각 농약표준품들의 mass spectrum으로 screening test와 확인이 가능하고, selected ion monitoring mode(SIM)에 의한 fragment ion(target ion, confirmation ion)을 선택하여 고감도 정량분석이 가능하다는 특징이 있다.(Cho et al, 2001; Oehme et al, 1986)

회수율 시험은 일반적으로 잔류농약이 검출되지 않은 폐비닐 성분과 재활용품 시료를 분석하기 위해서 농약표준품을 1ppm 수준으로 조제한 혼액을 5ml 첨가하여 위와 동일한 추출 정제방법으로 시료처리하여 최종 1ml로 하여 GC 분석하였다. Table 3-8-8과 같이 70.9~113.3 ppm으로 평균 94.6%를 나타내어 비교적 우수한 회수율을 나타내었다.

시료 중의 잔류농약 분석시험은 모든 시험물질들은 잔류농약 허용기준 및 시험 방법(식품의약품안전청 고시 제 1999-5호)이 전처리 과정이 복잡하여 시간 소비가 많고 시약의 소모가 많은 것을 보완하고자 CDFA(California Department of Food and Agriculture)에서 사용하는 다성분 동시추출법을 수정하여 추출 정제하였다.(S. Mark et al, 1991; Pho et al, 1998)

일반적으로 잔류농약을 분석하기 위해서는 시료로부터 농약을 추출하는 과정과 시료 추출물 중에 공존하는 여러 가지 방해 성분을 제거하는 과정을 거쳐야 하는데, 본 실험에서는 유기물질 시료추출에 효과적인 acetonitrile을 사

용하여 추출하였으며 추출물의 정제는 LC-florisil cartridge를 이용하여 10% acetone/ hexane로 유출하는 정제과정을 거쳤다. GC에 주입하는 시료용액의 용매는 기화용적이 적은 비극성의 hexane을 사용하였다. GC/MSD로 검출여부를 확인하였다.

Fig 3-8-17과 Fig 3-8-18에 나타난 결과는 각 농약 표준품을 정밀하게 취하여 methanol 용매로 희석하여 일정한 농도가 되게 한 후 stock solution으로 한 후 이 용액을 다시 methanol으로 희석한 일정한 농도에서 GC/MSD로 비교분석한 spectrum들을 나타내었다. 20종의 농약을 2그룹으로 분류하고 GC/MSD SIM mode로 비교적 분자량이 작은(229g) dimethoate에서부터 고온에서 복수의 피크로 검출되는 carbophenothion까지 검출이 가능하였다.

폐비닐의 재활용 자원화를 위해 개발된 건식 열분해 재활용품 시료 중의 잔류 농약량을 분석한 결과 재활용품 시료에서 표준농약 이상의 잔류 농도가 검출되지 않았다. 폐비닐에서 추출한 성분에서는 diaznon과 fenitrothion이 0.02~0.05ppm 및 0.02~0.07 ppm 정도의 미량으로 검출되었다. 그러나 여러 농약의 잔류량이 검출되지 않은 것은 자연적인 감소 및 열에 의한 분해 소실로 생각해 볼 수 있다.(Table 3-8-9) 농업환경에 투입된 농약은 멀칭용 비닐의 표면에 부착되어 일정기간 그대로 잔류하지만 여러 가지 요인에 의해서 소실된 것으로 생각된다. 잔류농약을 가장 현저하게 제거하는 것은 강우, 햇빛에 의한 광분해 및 대기중으로의 휘산작용이다. 농약화합물의 구조가 불안하면 그만큼 쉽게 분해되고 농약의 증기압이 높거나 기온이 높을수록 휘산량이 많아지고 모든 분해작용이 촉진되어 잔류기간이 단축될 수 있었던 것으로 추정된다.(Luke et al, 1985; Wolf, 1992)

이와 같은 결과를 기초로 하여 폐비닐의 재활용 자원화를 위해 개발된 건식 열분해 재활용 공정에 대하여 농업폐기물로 인한 토양오염과 농약성분의 잔류성에 기인되는 내분비 장애물질 배출문제를 예방할 수 있는 친환경적 자원화 기술로서의 사용가능성에 관한 잔류농약에 의한 유해성 평가의 자료로 제공하게 되었다.

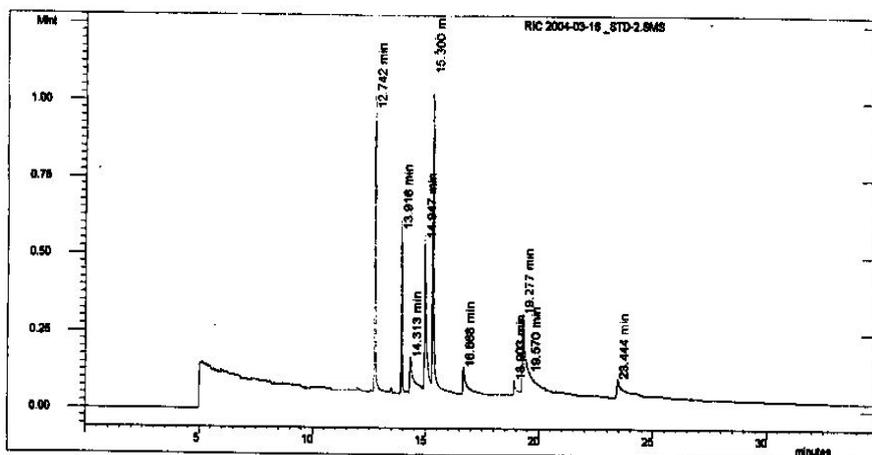


Fig 3-8-17 Standard gas chromatogram for pesticides HP-1 capillary column. 13.916min, chlorpyrifos-methyl; 12.742min, diazinon; 19.277min, edifenfos; 14.947min, malathion; 14.313min, metalaxyl, 16.668min, methidathion; 15.300min, parathion; 23.444min, pyrazophos; 18.903min, triazophos

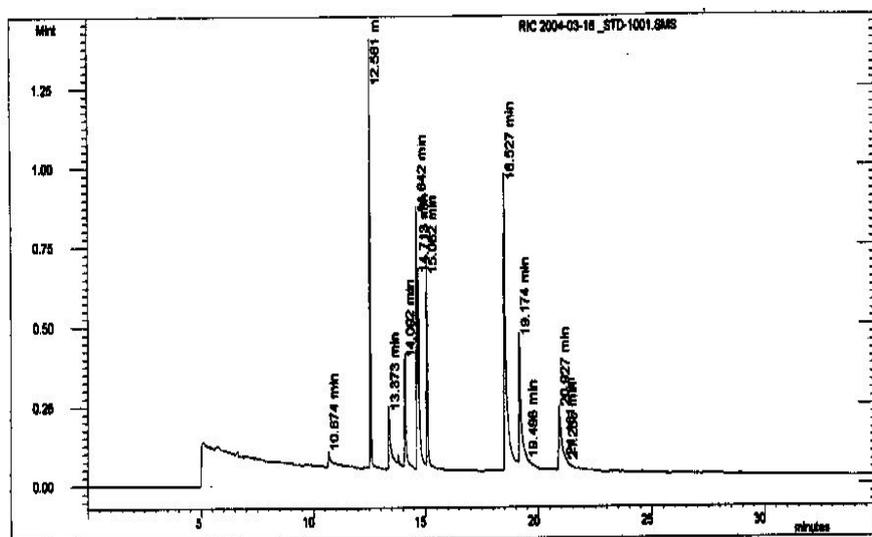


Fig. 3-8-18 Standard gas chromatogram for pesticides HP-5 capillary column. 19.175min, carbophenothion; 15.083min, chlorpyrifos; 18.526min, ethion; 20.930min, EPN; 10.671min, ethoprophos; 14.714min, fenitrothion; 14.095min, parathion-methyl; 13.373min, pirimicarb; 14.643min, pirimifos-methyl; 12.566min, terbufos

Table 3-8-8. Recovery(%) and retention time of analytical pesticides by GC-NPD and GC-MSD

Pesticide	Molecular formula	MW	RT	TI	Recovery(%)±SD
carbophenothion	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₃ PS ₂	342.9	21.13	145	150.1±32.8
chlorpyrifos	C ₉ H ₁₁ NO ₃ PS	350.6	17.81	314	98.9±13.8
chlorpyrifos-methyl	C ₇ H ₇ Cl ₃ NO ₃ PS	322.5	16.95	286	100.2±12.1
diazinon	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	304.4	15.85	179	93.1±3.4
dimethoate	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	229.2	14.95	87	126.6±4.1
edifenfos	C ₁₄ H ₁₅ O ₂ PS ₂	310.4	20.97	310	110.6±21.8
EPN	C ₁₄ H ₁₄ NO ₄ PS	323.3	22.74	157	81.33±8.25
ethion	C ₉ H ₂₂ O ₄ P ₂ S ₄	384.5	20.43	231	104.0±2.9
ethoprophos	C ₈ H ₁₉ O ₂ PS ₂	242.3	13.82	200	71.2±3.4
fenitrihion	C ₉ H ₁₂ NO ₅ PS	277.2	17.40	277	96.8±12.1
malathion	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	330.3	17.76	173	93.5±6.6
metalaxyl	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	279.0	17.27	206	76.9±14.5
methidathion	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS ₃	302.3	18.93	145	94.9±10.4
parathion	C ₁₀ H ₁₄ NO ₅ PS	291.3	18.03	291	99.7±8.5
parathion-methyl	C ₈ H ₁₀ NO ₅ PS	263.2	16.97	263	113.3±15.4
pirimicarb	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	238.3	16.49	166	100.4±14.5
pirimiphos-methyl	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ PS	305.3	17.54	290	87.8±31.6
pyrazophos	C ₁₄ H ₂₀ N ₃ O ₆	373.4	25.46	221	127.8±16.7
terbufos	C ₉ H ₂₁ O ₂ PS ₃	288.4	15.54	231	70.9±13.6
triazophos	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS	313.3	20.66	162	106.4±12.1

※ Recovery(%)=[(spiked sample)conc-(blank sample)conc]/(added standard)conc×100

※ Each result of recovery is the average±standard deviation of 3 determinations.

※ MW, molecular weight; RT, retention time; TI, target ion

Table 3-8-9. Residual concentration of pesticides in derived product of pyrolysis gasification system for recycling of waste plastic by GC-MSD(ppm)

Pesticide	RC		Pesticide	RC		Pesticide	RC	
	WP	RP		WP	RP		WP	RP
carbophenothion	< 0.01	< 0.01	ethion	< 0.01	< 0.01	parathion-methyl	< 0.01	< 0.01
chlorpyrifos	< 0.01	< 0.01	ethoprophos	< 0.01	< 0.01	pirimicarb	< 0.02	< 0.02
chlorpyrifos-methyl	< 0.01	< 0.01	fenitrihion	< 0.04	< 0.01	pirimifos-methyl	< 0.01	< 0.01
diazinon	< 0.03	< 0.01	malathion	< 0.02	< 0.02	pyrazophos	< 0.02	< 0.02
dimethoate	< 0.03	< 0.03	metalaxyl	< 0.07	< 0.07	terbufos	< 0.01	< 0.01
edifenfos	< 0.02	< 0.02	methidathion	< 0.02	< 0.02	triazophos	< 0.02	< 0.02
EPN	< 0.01	< 0.01	parathion	< 0.01	< 0.01			

※ RC, residual concentration; WP, waste plastic; RP, recycling product

제9절 결론

건식 폐비닐 열분해 재활용 시스템의 개발을 위한 2차년도에 걸친 연구를 통하여 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 과쇄한 농촌 폐비닐의 분석 결과 비닐의 함유량은 평균 56.00%, 수분의 함유량은 평균 25.66%, 흙 등의 불연물을 포함한 이물질 함유량은 20.93 %로 나타났다. 이 결과를 바탕으로 평형 계산과 시뮬레이션 및 탁상급 열분해 용융 압출 실험을 통하여 운전 온도, 회전 속도 및 수율을 분석한 결과 적정 운전 온도는 250℃ 부근에 있으며, 회전속도는 15rpm으로 가장 높은 회전수에서 가장 우수한 특성을 보였으며, 수율은 건조하지 않은 폐비닐의 경우 약 68%, 건조한 폐비닐의 경우에는 88% 이상의 수율을 보였다.

2. 500kg/hr 용량의 전열형 폐비닐 재활용 시스템을 설계 제작한 후에 이를 바탕으로 보급형의 개량형 폐비닐 재활용 시스템을 완성하였다. 운전 결과 처리용량은 폐비닐에 대하여 시간당 506.3kg이며 생산수율은 평균 68%로 모델 시험결과와 동일하게 나타났다. 생산된 폐비닐의 겔을 이용하여 맹인용 점자블록 및 상수도 계량기 보호통을 생산하였다.

3. 시스템에 대한 경제성 평가 결과 폐비닐 1톤의 처리에 소요되는 비용 135,556천원에 대하여 맹인용 점자블록 1개의 판매단가 10,000원으로 산정할 때 톤당 순이익은 584,444원으로 산정되어 수익성은 양호한 것으로 확인되었다.

4. 시스템에서 배출되는 최종 배가스에 대한 다이옥신의 측정결과 사이클론의 전단에서 1.11ng-Teq/Sm³, 연돌에서 1.66ng-Teq/Sm³로 검출되어 환경기준치를 충분히 만족하였으며, CO, NO_x의 농도도 환경기준치를 만족하여 시스템의 활용 및 보급에 문제가 없음을 확인하였다.

5. 폐비닐 재활용 제품에 대하여 실험용 생체를 이용한 간독성 및 독성 분석 등의 유해성 평가와 잔류농약 분석 결과 어떠한 유해독성도 나타나지 않은 것으로 판명되어 폐비닐 재생품의 상품화에 고무적인 결과를 제공하였다.

제 4 장 목표 달성도 및 관련분야에의 기여도

제1절 목표 달성도

1. 폐비닐 재활용 시스템 개발

1) 파쇄 폐비닐 건식 이용기술 개발

본 연구에서는 폐비닐을 세정하지 않고 표면에 부착된 흙 등의 이물질을 중량대비 최대 20%까지 허용하면서 이들을 미분쇄하여 재활용품의 강도를 보강할 수 있는 골재 또는 결합재로 작용하도록 할 것이므로 파쇄과정에서 자연이탈되는 다소 큰 조대 이물질만을 제거하도록 한 후 별도의 세정과정없이 재활용 시스템에 투입할 수 있는 쌍스크류 타입(twin screw type)의 연속투입기술을 확보하였으며, 일관공정으로 파쇄된 폐비닐을 열분해 용융 겔화하여 이를 재활용 제품의 원료로 사용하는 기술을 개발 완료하였다.

2) 폐비닐 열분해 용융 압출기술 개발

개발 대상인 폐비닐 재활용장치의 핵심기술은 이물질의 미분쇄와 열분해기술이다. 최근에 사용되는 농업용 폐비닐은 거의 전부가 PE계의 비닐이므로 열가소성이다. 따라서, 열을 가하면 성형성이 좋은 겔(gel)상태로 된다. 이 과정에서 산소를 공급하지 않으면 열분해되어 휘발성 물질의 일부가 가스나 오일상으로 배출되고 일부는 탄화물로 유리된다. 이 탄화물은 제품의 색소를 제공하는 원천이 된다. 본 연구에서는 재활용 성형품의 품질이 가장 우수한 열분해 온도 등 최적의 운전 조건을 평형계산 및 시뮬레이션과 실험을 통해 도출함으로써 열분해 용융 압출장치의 설계 제작 및 운전에 적용하고자 하는 목적으로 관련 연구를 100% 달성하였다.

3) 0.5ton/hr급 폐비닐 재활용 시스템 시작품 설계/제작 및 설치

상기 열분해 용융 압출기술을 적용하여 2중 스크류형의 이물질을 미분쇄하는 열분해 용융 압출장치를 설계 제작하여 참여기업에 설치하였다. 개발 시스템은 1차적으로 전열형과 이를 개량하여 보급형으로 개발한 연소형 시스템으

로써 폐비닐의 처리과정에서 발생하는 열분해 가스를 연소시켜 열량을 최대한 이용하고 보조연료의 사용량을 최소화하며, CO, NOx 등의 공해물질의 배출을 극소화할 수 있는 연소기를 포함하여 연소과정에서 발생하는 가스를 분석함으로써 공해물질의 발생을 최소화할 수 있는 시스템을 개발 완료하였다.

2. 폐비닐 재활용 시스템 분석 및 평가

1) 시운전 및 정상운전

완성된 시스템의 시운전을 통하여 성능을 분석 평가하고 이를 바탕으로 보완과정을 거친 후 정상운전을 통해 시스템의 처리 용량, 수율 등 전반적인 성능을 확인 완료하였다.

2) 다이옥신 배출 분석

폐비닐의 처리과정에서 발생할 수 있는 맹독성 발암물질인 다이옥신의 농도를 분석 평가하여 시스템의 안전성을 검증하고 환경기준치를 만족할 수 있도록 하여 시스템의 활용 및 보급이 안정적으로 가능하도록 관련 연구를 100% 수행 완료하였다.

3) 유해성 평가

폐비닐을 재활용 제품으로 recycling하기 위해서 가장 중요한 요소의 하나가 재활용 제품과 폐비닐에 잔류할 수 있는 농약성분 등에 의한 인체 유해성에 대한 연구이다. 본 연구에서는 폐비닐 및 재활용 제품의 유해성 평가를 통해 사용에 있어서의 안전성을 목표로 한 바대로 100% 확인하였으며 시스템의 적용 가능성을 확대하였다.

4) 경제성 평가

최초 계획에서 수립된 폐비닐 톤당 처리비용 목표는 10만원 이하이다. 본 연구를 통해 톤당 처리 비용의 저감은 물론, 재활용 제품을 생산 판매함으로써 톤당 순익이 58만원이 되도록 하였다. 이는 개발 시스템의 활용성과 경제성을 극대화시킬 수 있는 고무적인 결과이다.

제2절 관련 분야에의 기여도

본 연구의 성공적인 수행을 통하여 얻어진 결과는 농업용 폐비닐의 처리뿐만 아니라 재활용 제품을 생산함으로써 농촌에서 현재 가장 큰 문제로 대두되고 있는 농업용 폐비닐의 원활한 수거 및 처리에 이용될 수 있을 뿐만 아니라 자원의 재활용 및 생산 제품의 판매 수익을 통한 소득의 향상에도 크게 기여할 수 있다. 그 기여도를 중요한 부분만 요약 정리하면 다음과 같다.

1. 농촌 경작환경의 개선

농촌에서 농업용으로 사용된 폐비닐은 약 50%만이 수거되고 있는 형편으로 토양속에 방치된 폐비닐은 경작환경을 악화시켜 소출을 감소시킬뿐만 아니라, 환경오염을 가속화시킨다. 폐비닐을 건식으로 처리 재활용할 수 있는 본 개발 시스템의 적용은 농촌 환경의 저해요인인 폐비닐을 원활하게 처리해 줌으로써 농촌 경작환경의 개선에 크게 기여할 수 있을 것이다.

2. 자원의 재활용

각종 자원의 고갈로 원자재 가격이 급등하고 있는 시점에서 자원의 재활용 기술은 중요한 사회적 현안으로 대두되고 있다. 본 개발 시스템은 2004년 기준으로 약 26만톤이 발생하고 있는 농업용 폐비닐을 재활용함으로써 원자재의 수입 비용을 저감하고 자원의 고갈 시한 연장을 기대할 수 있다. 이 기술을 통한 재활용으로 생산된 제품은 그 수명이 다한 경우에도 다시 폐비닐 등을 일부만 혼합하여도 전량 재활용이 가능하다. 이렇게 하여 생산된 제품은 사용 후 폐기되는 제품과는 달리 지속적으로 재순환이 가능하므로 타 산업의 생산개념을 변화시킬 수 있다. 즉, 앞에서 언급한 각종 재활용 제품뿐만 아니라, 각 산업분야에서 자원의 재사용에 의한 폐기 총량의 감소와 환경의 보호 및 지구전체의 부존자원의 고갈을 연장시킬 수 있게 된다.

3. 소득 증대 효과

수거된 농업용 폐비닐은 폐기물이 아닌 재활용 자원으로 본 기술을 통해 재활용 제품으로 재탄생된다. 본 시스템을 폐비닐 수집처나 지자체에 설치하여

상수도 개량기 보호통, 맹인용 점자블록, 도로 중앙분리대, 하안블록 등 고부가 제품을 생산함으로써 농가나 중소기업의 소득 증대에 크게 기여할 수 있다.

4. 타 폐기물 재순환에의 적용

본 기술은 농업용 폐비닐뿐만 아니라, 부직포, 제지 슬러지, 폐플라스틱 등의 재활용에도 사용될 수 있다. PE류가 아닌 고분자류의 경우에는 적절한 배가스의 처리가 고려되어야 하나, 근본적으로 적용되는 기술은 대동소이하므로 이 기술의 적용범위를 넓히는 것은 자원의 재활용 가능성을 확장시키는 것으로 폐기물의 재자원화에 기여도가 높을 것으로 사료된다.

제 5 장 연구개발 결과의 활용 계획

1. 시스템 기술의 확립

개발된 시스템에 대하여 운전 및 사용자의 입장에서 자동화를 비롯한 운전의 편의성을 확충하고 환경적 문제를 더욱 철저히 관리할 수 있는 보급형으로 모델을 표준화하여 시스템의 설계 제작과 설치를 용이하게 하며, 제작 및 생산단가를 절감하는 시스템 기술을 최우선적으로 확립.

2. 기술이전 및 상품화

대상 폐기물의 변화, 처리용량의 변화에 대처할 수 있는 설계 다변화기술을 참여기업에 이전하여 상업화 지원을 통해 상품화 생산.

3. 현장 보급

각 지자체 및 농업용 폐비닐 집하장에 보급하여 폐비닐을 적시에 수거할 수 있도록 유도하며 이를 즉시 처리하여 재활용 제품을 생산할 수 있도록 하여 지지부진한 폐비닐의 수거 활성화, 토양 및 환경 보전으로 농업 생산성 향상 및 소득 증대를 도모.

4. 산업화계획

- 2004년 : 개발 시스템을 통한 재활용 제품 생산 및 보급형 시스템의 완성
- 2005년 : Scale-up 설계기술 및 표준화 모델 확립
- 2006년 : 시간당 처리용량 1톤급 이상 개발
- 2007년 이후 : 주문 생산 및 수출선 확보

5. 추가기술개발 방안

- 타 폐기물 적용 설계 변경기술
- scale-up 등 처리 용량 확장 설계기술
- 폐기물 처리에서 재활용 제품의 생산까지 연속 일관 공정의 개발

제 6 장 참고문헌

1. 한국환경자원공사 발간회보.
2. 폐기물의 화학적 처리기술 (朴在柱 편저, 1994).
3. 연속열분해 및 연소장치 설계 (심성훈 외, 한국기계연구원 보고서, 1993).
4. 건류소각장치 설계 및 시험평가 (심성훈 외, 한국기계연구원 보고서, 1995).
5. 환경관리연구소, “2002 산업환경총람”, 2002
6. 한국환경자원공사 인터넷 홈페이지.
7. 김혜태, 이형식, 조영수, “농업용 멀칭 플라스틱 필름 건식 세척을 위한 pilot plant 시험 운전 결과”, 대한환경공학회 춘계학술발표회 논문집(II), 2001, p.55~58.
8. 황택성, 김영수, “농업용 폐플라스틱 필름의 열분해 및 고온 원심분리에 의한 재생왁스의 제조”, 한국폐기물학회지, 2003, 20(3), p.222~230.
9. 황인희, 김승도, 김태동, 이동훈, “농업용 플라스틱 필름의 열분해 동역학에 관한 연구”, 한국폐기물학회지, 2003, 20(4), p.354~368.
10. 건식농업용 폐비닐 열분해재활용시스템 실용화개발 연차보고서 (심성훈 외, 농림부 연차보고서, 2003).
11. J. Park, K.M. Lee, and E.J. Lee(2001). Effects of CO₂ addition on flame structure in counterflow diffusion flame of H₂/CO₂/N₂ fuel. Int. J. of Energy Research, vol.25, pp.469-485.
12. J. Park, S.G. Kim, K.M. Lee, and T.K. Kim(2002). Chemical Effect of Diluents on Flame Structure and NO Emission Behavior in Methane-Air Counterflow Diffusion Flame. Int. J. of Energy Research, in press.
13. C.E. Lee, C.B. Oh, I.S. Jung, and J. Park(2002). A study on determination of burning velocities of LFG and LFG-mixed fuels. Fuel, Vol.81, No.13, pp1679-1686.
14. J. Park, S.I. Keel, S.H. Shim, and N.S. Noh.(2003). Numerical Study on Flame Structure in H₂-O₂/CO₂ Laminar Flames, accepted in Int. J. Energy Research.
15. J. Park, J.G. Choi, S.I. Keel, and T.K. Kim(2003). Flame Structure and

- NO Emissions in Gas Combustion of Low Calorific Heating Value.
accepted in Int. J. Energy Research.
16. J. Park, D.J. Hwang, J.G. Choi, K.M. Lee, S.I. Keel, and S.H. Shim(2003). Chemical Effects of CO₂ addition to oxidizer and fuel streams on Flame Structure in H₂-O₂ Counterflow Diffusion Flames, accepted in Int. J. Energy Research.
 17. J. Park, D.J. Hwang, K.H. Lee, J.O. Chung, S.I. Keel, and S.H. Shim(2003). Comparative Study of Flame Structures and NO_x Emission Characteristics in FIR and FGR Combustion System, accepted in Int. J. Energy Research.
 18. D.J. Hwang, K.T. Kim, J. Park, and S.I. Keel(2003). Evaluation of Chemical Effects of Added CO₂ According to Flame Location. submitted to Int. J. Energy Research.
 19. S. Mark Lee: Multipesticide residue method for fruit and vegetables, fresenius J. Anal 339:376-383 (1991)
 20. Tomoko Itoyama: Simple and Rapid Systemic Determination of various pesticides in Brown Rice by Gas Chromatography, 36(4): 516-524 (1995)
 21. 박만기 외: 생약 중 잔류농약의 분석법 : GC/MS에 의한 27종 잔류 규제 농약의 분석, 약학회지 40(2): 141-148 (1996)
 22. Ambrus. A. Application of multiresidue procedures in pesticides residues analysis, Pure & Appl. Chem., 1986; 58(7): 1035-1062
 23. Agius, L., Meredith, E. J. and Sherratt, H. S. Stereospecificity of the inhibition by etomoxir of fatty acid and cholesterol synthesis in isolated rat hepatocytes, Biochem. Pharmacol. 1991; 9: 1717-1720.
 24. Blanchette-Mackie, E. J., Dwyer, N, K. and Amende, L. A. Cytochemical studies of lipid metabolism: immunogold probes for lipidprotein lipase and cholesterol. Am. J. Anat., 1989; 185: 255-263.
 25. Bicchi, C., D'amato, A. C. and Lee, S. M. Multiresidue method for quantitative gas chromatographic determination of pesticide residues in sweet cherries. Journal of AOAC international., 1997; 80(6): 1281-1287

26. Collier, G. R., Traianedes, K., Macaulay, S. L. and O'Dea, K. Effect of fatty acid oxidation inhibition on glucose metabolism in diabetic rats, *Horm. Metab. Res.* 1993; 25: 9-12.
27. Cho H., Hwang I. and Choi B. Determination of residual pesticides in crude drugs- Gas chromatographic Analysis of 18 pesticides- *Kor. J Pharmacogn.* 2001; 32(3): 200-211
28. Feuerriegel, U, Kunsch, M., Stahlberg, R. and Steiger, F. The material and energy balance of the thermoselect process: The thermoselect process for the degasification and gasification of wastes. Schweitzer, F. J. (Ed). *Efverlag.* 1994; 69-84
29. Garcia-Repetto, R., Garrido, I. and Repetto, M. Determination of organochlorine, organophorus, and trizine pesticide residues in wine by gas chromatography with electron capture and nitrogen-phosphorus detection. *Journal of AOAC international.* 1996; 79(6): 1423-1439
30. Ho, W., Tutwiler, G. F., Cottrell, S. C., Morgans, D. J., Tarhan, O. and Mohrmacher, R. J. Alkylglycidic acids: potential new hypoglycemic agents, *J. Med. Chem.* 1986; 29: 2184-2190.
31. Hofman, A. F. and Popper, H. Ursodeoxycholic acid for primary biliary cirrhosis. *Labcet*, 2, 398-399 (1987)
32. Hemingway, R. J. Improved cost-effective approaches to pesticide residues analysis. *Pure and Appl. Chem.* 1984; 56: 1132-1138
33. Holland, P. T. Mass spectrometric determination of pesticide residues. *Pure and Appl. Chem.* 1990; 62: 317-322
34. Lee C. Park K. and Shin H., A Study on Organochlorine and Organophosphorus Pesticide Residues of Korean Commercial Teas. *J. Fd Hyg. Safety* 1996; 11(2): 99-105
35. Luke, M. A. Froberg, J. E. Doose, G. M. and Masumoto, H. T. Improved multiresidue gas chromatographic determination of organophosphorus, organonitrogen conductivity detectors, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1985; 64(5): 1187-1185

36. Lu, A.Y.H. and Miwa, G. T. Molecular properties and biological functions of microsomal epoxides hydrolase. *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 1980; 20: 513-521.
37. Martin, C., Odeon, M., Cohen, R. and Beylot, M. Mechanisms of the glucose lowering effect of a carnitine palmitoyl transferase inhibitor in normal and diabetic rats, *Metabolism.* 1991; 40: 420-427.
38. McCay, P.B., Lai, E. K., Poyer, J. L., Dubose, C. M. and Jansen, E. G. Oxygen and carbon-centered free radical formation during carbon tetrachloride metabolism, *J. Biol. chem.* 1984; 259: 2135-2143.
39. Oehme, M., Stöckl, D. and Knöppel, H. Comparison of the reproducibility of negative ion chemical ionization mass spectra obtained by different reagent gases on two commercial quadrupole instruments. *Anal. Chem.* 1986; 58: 554-558.
40. Omura, M., Hashimoto, K., Ohta, K., Iio, T., Ueda, S., Ando, K. and Hiraide, H. Relative retention time diagram as a useful tool for gas chromatographic analysis and electron-capture detection of pesticides. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1990; 73(2): 300-306.
41. Pho K., Kim H. and Lee Y., Simultaneous determination of various pesticides : Analysis utilizing GC/MSD (SIM mode). *Korean J. Food. Sci. Technol.* 1998; 30(4): 721-727
42. Plaa, G. L. and Hewitt, W. R. *Principles and methods of toxicology*, 1982; pp.404-445, Raben Press.
43. Ratheiser, K., Schneeweiss, B., Waldhausl, W., Fasching, P., Korn, A., Nowotny, P., Rohac, M. and Wolf, H. P. Inhibition by etomoxir of carnitine palmitoyltransferase I reduces hepatic glucose productuin and plasma lipids in non-insulin-dependent diabetes mellitus, *Metabolism.* 1991; 40: 1185-1190.
44. Reitman, S. and Frankel, S. A colorimetric method for the determination of serum glutamic oxaloacetic and glutamic pyruvic transaminase. *Am. J. Clin. Pathol.*, 1957; 28: 56-60.

45. Samuel, Y. L. and Yonsop, C. Laboratory methods in clinical pathology. Yonsei university Press, 229-230 (1986)
46. S. Mark Lee. Michael L. Papathakis. Hsiao-Ming C. Feng. Gray F. Hunter, and Joyce E. Carr. Multipesticide residue method for fruit and vegetables, Fresenius J. Anal. Chem., 1991; 339: 376-383.
47. Sherlock, D. S. Disease of liver and biliary system. 8th ed. Oxford, Blackwell Scientific publications (1992)
48. Sheweita, S. A., Abd El-Gagar, M. and Bastawy, M. Carbon tetrachloride-induced changes in the activity of phase II drug-metabolizing enzyme in the liver of male rat role of oxidants. Toxicology, 2001; 165: 217-224.
49. Stahlberg R and Feuerriegel U. Thermoselect-energy and raw materials recovery, part 1: process foundation for the continuous utilization of waste. Chem. Technik, 1994; 46: 257-266.
50. Towner, R. A., Hashimoto, H. and Summers, P. H., Non-invasive in vivo magnetic resonance imaging assessment of acute aflatoxin B₁ hepatotoxicity in rats. Biochim Biophys. Acta, 2000; 1475: 314-320.
51. Tomoko Itoyama. Simple and rapid systemic determination of various pesticides in brown rice by gas chromatography, 1995; 36(4): 516-524.
52. Turcani, M. and Rupp, H. Modification of left ventricular hypertrophy by chronic etomixir treatment, Br. J. Pharmacol. 1999; 126: 501-507.
53. Wolf, H. P. Possible new therapeutic approach in diabetes mellitus by inhibition of carnitine palmitoyltransferase 1(CPT1). Horm. Metab. Res. Suppl., 26: 62-67, (1992)
54. 식품의약품안전청 의약품등의 독성시험기준, 식품의약품안전청고시 제 1999-61호 (1999).
55. 식품의약품안전청 비임상시험 관리기준, 식품의약품안전청고시 제 2000-63호 (2000).

주 의

1. 이 보고서는 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.