

ZnO를 첨가한 PVC와 PS 혼합물의 열분해 특성에 관한 연구

오세천 · 정명욱* · 김희택* · 이해평**·†

공주대학교 환경공학과 *한양대학교 공과대학 화학공학과, **삼척대학교 공과대학 소방방재학부
(2005년 1월 31일 접수, 2005년 5월 20일 채택)

A Study on the Co-pyrolysis Characteristics of PVC and PS Mixtures with ZnO

Sea Cheon Oh, Myung Uk Jung*, Hee Taik Kim*, and Hae Pyeong Lee**·†

Department of Environmental Engineering, Kongju National University

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University

**Department of Fire & Disaster Prevention, Samcheok National University

(Received January 31, 2005; accepted May 20, 2005)

혼합비율 및 반응온도의 변화에 따른 ZnO가 첨가된 PVC와 PS의 혼합 열분해 특성에 관한 연구를 TG와 GC-MS를 이용하여 수행하였다. 본 연구로부터 혼합물에 있어서 PS의 양이 증가할수록 액상 생성물은 증가하였으며 기상 생성물은 감소함을 알 수 있었다. 또한 ZnO의 첨가량이 증가할수록 기상 생성물과 염화수소의 발생량은 감소하였으며 염화수소의 발생 억제 및 액상 생성물의 최대수율을 얻기 위한 최적의 반응온도는 500 °C임을 알 수 있었다.

The co-pyrolysis characteristics of poly(vinyl chloride) (PVC) and polystyrene (PS) mixtures with ZnO have been studied by thermogravimetry (TG) and gas chromatograph-mass spectrometry (GC-MS) under various mixing ratios and reaction temperatures. From this work, it was found that the yield of liquid products increased as PS in mixtures increased, whereas that of gaseous products decreased. And as ZnO in mixtures increased, the yields of gaseous products and HCl decreased. The optimal reaction temperature for the maximum yield of liquids products and the control of HCl gas was 500 °C.

Keywords: pyrolysis, poly(vinyl chloride), polystyrene, ZnO

1. 서 론

최근 도시 폐기물 및 산업폐기물의 발생량 급증으로 인한 플라스틱 폐기물의 처리가 사회문제로 부각되기 시작하면서 폐플라스틱의 효과적인 처리방법으로 플라스틱 열분해에 관한 많은 연구가 이루어지고 있으며 자원 및 에너지 재활용 측면에서 또한 연구의 대상으로 가치를 인정받고 있다[1-4]. 이러한 플라스틱의 열분해 연구는 초기 단일 플라스틱을 중심으로 수행되어 왔으나 폐플라스틱은 본질적으로 발생 시기나 장소에 따라 여러 종류의 플라스틱이 혼합된 형태를 유지하고 있어 폐플라스틱 열분해 장치의 상용화를 위해서는 혼합물 형태의 폐플라스틱에 대한 열분해 연구가 필요하게 되었으며 따라서 현재 혼합물 형태의 플라스틱에 대한 열분해 연구가 활발히 진행 중에 있다[5-7]. 특히 PVC의 경우에 있어서는 발생되는 폐플라스틱 가운데 상당량을 차지할 뿐만 아니라 소각처리 시 다이옥신 등의 유해물질 생성으로 인하여 대체 처리방법의 필요성이 더욱 절실히 요구됨에도 불구하고 주로 순수 PVC에 대한 열분해 특성 연구에 치중되어 왔으며 PVC를 함유한 혼합 폐플라스틱에 대한 열분해 연구는 아직 미비

한 실정에 있다. 따라서 본 연구에서는 PVC와 4대 범용수지 중에 하나인 PS 혼합물을 대상으로 혼합 열분해 연구를 수행하였다.

PVC는 내수성과 내약품성이 강하여 건축재료, 필름 및 각종 용기재료와 같은 여러 분야에 널리 사용되고 있으며 연 평균 12.4% 정도의 사용량 증기를 보이고 있다. 이러한 PVC의 열분해에 대한 초기 연구는 열적 안정성 문제를 해결하기 위한 연구로서 분해반응 시 일어나는 현상에 대하여 중점적으로 수행되었으나[8] 1990년대 들어오면서부터는 매립이나 소각에 있어서의 환경문제로 인하여 대체 처리기술로서의 열분해에 대한 연구가 진행되었다[9]. 또한 PS는 상온에서 단단한 성질이 있으나 기계적 강도가 약하여 잘 부러지기 쉬운 약점이 있으며 요구르트 용기를 비롯하여 1회용 컵이나 전자제품의 완충제 및 문구류나 완구류 등에 사용되고 있다. 이러한 PS의 열분해 연구는 주로 기상과 액상 생성물 중 액상에 포함된 다향의 단량체 회수를 목적으로 수행되어 왔으며[10-12], 최근 Ukei와 Hirose[13]는 액상 수율을 높이거나 특정 성분의 수율을 최대로 하기 위하여 단량체 수율과 촉매의 영향에 관한 연구결과를 발표하기도 하였다.

플라스틱 혼합물에 대한 열분해 연구로는 연료용 오일을 회수하기 위하여 주로 PVC를 제외한 혼합 플라스틱을 중심으로 연구가 진행되어 왔으며[14], 일부 PVC 열분해 시 발생되는 염소 화합물의 처리를

† 주 저자(e-mail: crelab@samcheok.ac.kr)

Table 1. Proximate and Ultimate Analysis of PVC and PS

	Components	Weight %	
		PVC	PS
Proximate Analysis	Inertial Moisture	0.82	0.08
	Volatile Material	93.67	99.5
	Ash	0.02	-
Ultimate Analysis	Fixed Carbon	6.31	0.5
	C	38.59	88.50
	H	5.37	10.20
	Cl	53.75	-
	O	2.21	-
	N	-	1.30

위하여 열분해 과정에 있어서 측매를 사용한 연구결과가 발표된 바는 있으나[15] 측매를 사용한 PVC와 PS의 혼합 폐플라스틱에 대한 열분해 연구는 거의 이뤄져 있지 않은 실정에 있다. 따라서 본 연구에서는 폐플라스틱의 발생량 측면에서 상당량을 차지하고 있는 PVC와 PS의 혼합 플라스틱을 대상으로 열분해 특성 연구를 수행하였다. 이를 위하여 혼합비율 및 ZnO의 첨가에 따른 성상별 생성물의 수율변화를 고찰하였으며 또한 GC-MS를 이용하여 생성된 기상 및 액상 성분에 대한 정량 및 정성 분석을 하였다.

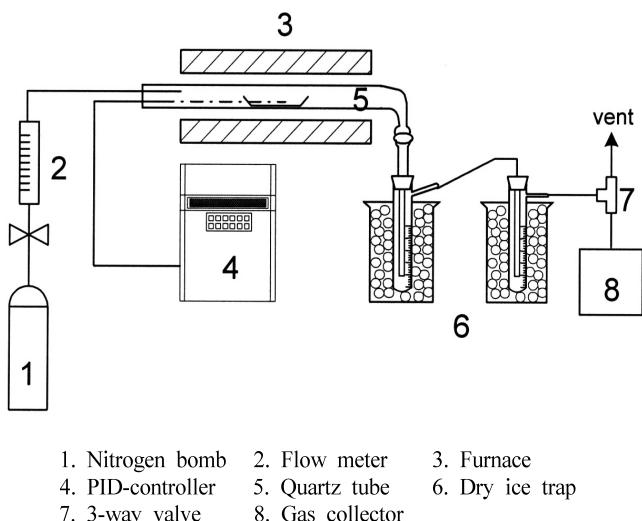
2. 실험

2.1. 시료

본 연구에서 사용된 PS 시료는 LG Chemical사의 25SP로서 분자량은 100000~200000 정도이고 한 개당 15~20 mg 정도의 질량을 갖는 흰색의 pellet 형태이며 PVC 시료 또한 LG Chemical사의 LM100으로서 분자량은 600000 정도이고 겉보기 비중은 0.55 g/mL이며 100 mesh 정도의 입자 크기를 갖는 흰색 분말의 straight resin을 사용하였다. Table 1에 Fisher Coal Analyzer (Model 490)와 Elemental Analyzer (Model CHN-1000)를 이용한 본 연구에 사용된 PVC와 PS의 공업분석 및 원소분석 결과를 나타내었으며 PVC의 원소분석에 있어서 염소의 양은 수소, 탄소, 질소 그리고 산소의 양을 제외한 나머지 양으로 추정하였다. 또한 금속산화물로 첨가된 ZnO는 순도 99%인 일본 Shinyo Pure Chemical사의 시약을 사용하였다.

2.2. 실험방법

고정층 반응기를 이용한 열분해 반응 실험에 앞서 온도의 변화 및 ZnO의 첨가에 따른 PVC와 PS 혼합물의 중량 변화를 살펴보기 위하여 TG (Shimadzu TGA-50)실험을 하였다. 15 mg 정도의 시료를 10 °C/min의 가열속도로 1000 °C까지 승온 하였으며 이때 주입된 질소가스의 유속은 20 mL/min으로 하였다. Figure 1에 본 실험에 사용된 고정층 등온반응 실험장치의 개략도를 나타내었다. 열분해 반응기는 지름 24.6 mm, 길이 700 mm인 석영관을 사용하였으며 알루미나 재질의 boat 형태의 cell에 2 g 정도의 시료를 담아 석영관에 넣었다. 이때 반응온도는 TG 실험결과를 바탕으로 PVC의 분해 종결온도인 500 °C로 하였으며 질소가스의 주입 유량은 100 mL/min로 하였다. 반응기의 온도는 CA-thermocouple을 cell에 최대한 가까운 위치에 설치한 후 PID제어기를 이용하여 제어하였으며 반응시간은 시료가 충분히 열분해 될 수 있도록 하기 위하여 30 min으로 설정하였다. 배출 가스로부터

**Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus.**

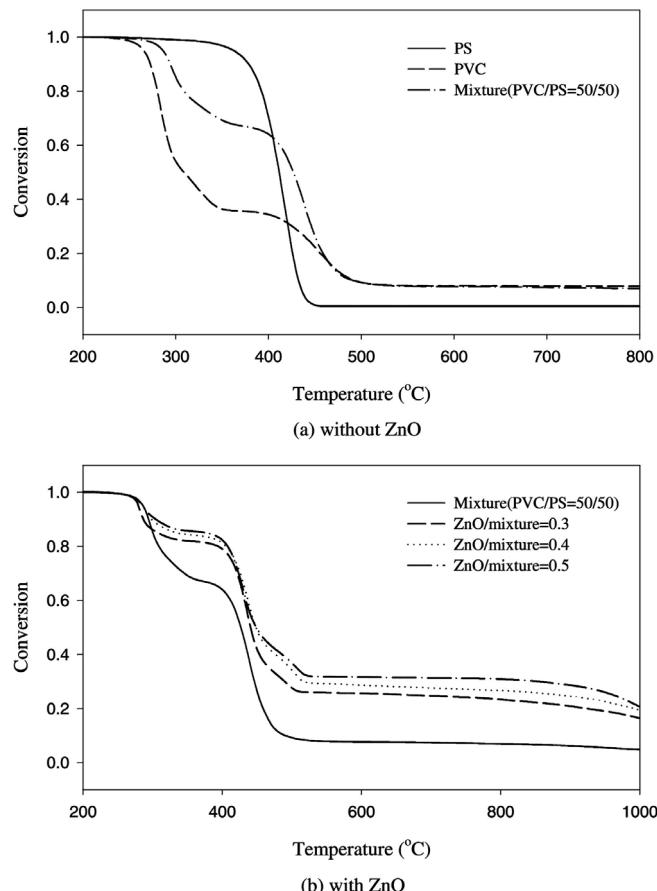
터의 액상 생성물 회수는 드라이아이스를 이용한 회수병 2개를 직렬로 연결하여 회수하였으며 회수병의 질량변화로부터 액상 생성물의 수율을 측정하였다. 회수병으로부터 회수되지 않은 기상 생성물은 tedlar bag을 이용하여 회수하였으며 기상 생성물의 수율은 총 시료량에서 포집병에 회수된 액상 생성물의 양과 boat에 담긴 고상 잔류물의 양을 뺀 나머지 값으로서 산출하였다. 회수된 액상 생성물과 기상 생성물의 정성 및 정량분석은 GC-MS (GC; Shimadzu GC-14A, MS; Shimadzu QP-5000)를 이용하여 분석하였다. 이때 액상 생성물은 dichloromethane에 녹인 후 GC-MS에 주입하여 분석하였으며 mass spectrum을 해석하여 정성분석을 하고 GC-MS chromatogram의 peak 면적을 기준으로 정량분석을 하였다. 본 실험에 사용된 GC-MS의 운전조건을 Table 2에 나타내었다. PVC와 PS 혼합물의 혼합비율에 따른 열분해 생성물의 특성 연구 실험에 있어서는 PVC와 PS의 혼합비율을 각각 PVC/PS = 100/0, 80/20, 50/50, 20/80 및 0/100으로 하여 등온 열분해 반응 실험을 하였으며 ZnO의 첨가에 따른 열분해 반응 생성물의 특성 연구에 있어서는 500 °C의 고정온도에서 PVC/PS = 50/50으로 혼합한 혼합물을 기준으로 하여 ZnO의 첨가량이 ZnO/혼합물 = 0.3, 0.4 및 0.5가 되도록 하여 실험하였다. 또한 ZnO의 첨가시 혼합 플라스틱의 열분해 과정에 있어서 온도에 따른 측매반응의 영향을 고찰하기 위하여 450 °C, 500 °C 및 550 °C의 반응온도에서의 생성물의 분포 및 염화수소 발생량의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

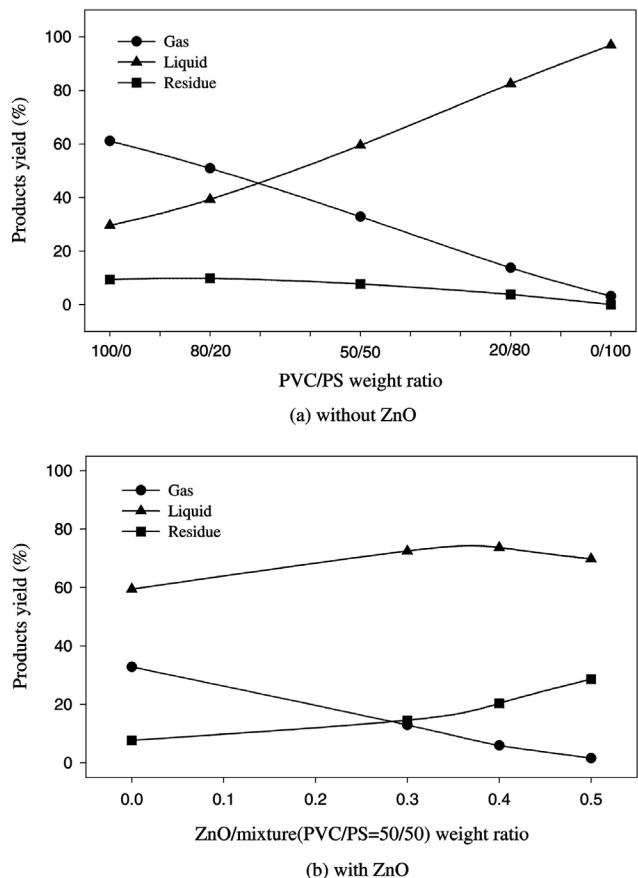
Figure 2는 순수 PVC와 PS 그리고 PVC 및 PS의 혼합 플라스틱을 대상으로 ZnO를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 온도변화에 따른 중량 변화를 나타낸 그림이다. Figure 2(a)로부터 순수 PVC의 경우 탈염화수소 반응 단계인 210~360 °C 온도구간의 1차 중량감소와 폴리엔(polyene)의 분해반응인 360~520 °C 온도구간의 2차 중량감소가 일어나며 총 중량 감소는 초기 시료량의 92.3% 정도임을 알 수 있었다. 또한 Table 1의 PVC 원소 분석결과를 보면 53.75% 정도의 염소를 함유하고 있으므로 염화수소의 이론적 발생량은 55.3%를 넘을 수가 없으나 Figure 2(a)로부터 PVC의 탈염화수소 반응으로 인한 1차 중량감소가 63% 정도임을 알 수 있었으며 이는 PVC의 1차 분해단계에서

Table 2. Analysis Conditions of GC-MS

Items	Conditions
Column	30 m × 0.25 mm, RTX-1 (liquid) 30 m × 0.32 mm, HP-PLOT Q (gas)
Carrier gas	He
Column temperature	40 °C to 280 °C at 10 °C/min
Interface temperature	230 °C

**Figure 2. TG curves of PVC and PS mixtures with a heating rate of 10 °C/min.**

염화수소뿐만 아니라 소량의 탄화수소물질이 분해되기 때문에 판단된다[16]. 순수 PS의 경우에 있어서는 PVC와는 달리 1단계 분해반응으로 410 °C 부근에서 급격한 중량 감소가 일어남을 알 수 있으며 총 중량 감소 또한 99.5% 정도로 거의 모두 분해됨을 확인할 수 있었다. PVC와 PS의 혼합 플라스틱의 경우 PVC의 탈염화수소 반응으로 인하여 PVC의 분해반응과 유사한 2단계의 열분해 특성을 나타내고 있으며 잔류물 또한 PVC의 영향으로 인하여 약 4.8%가 존재함을 확인할 수 있었다. ZnO를 첨가한 경우 온도변화에 따른 중량 변화를 나타낸 Figure 2(b)로부터 ZnO의 첨가량이 증가할수록 총 중량 감소량이 감소하는 것으로 나타났으나 이는 ZnO 첨가에 따라 시료 중 열분해 되는 PVC와 PS의 양이 상대적으로 감소하였기 때문으로 판단된다. 그러나 탈염화수소 분해 반응에 의한 1차 중량 변화를 보면 ZnO이 첨가되었음에도 불구하고 중량 감소 비율이 ZnO의 첨가비율에 대한 고상 잔류물량의 변화에 비하여 상대적으로 적게 나타나는 것을

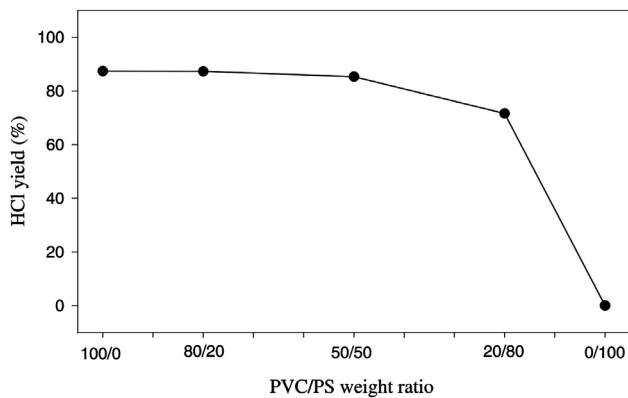
**Figure 3. Co-pyrolysis products yield of PVC and PS mixtures at 500 °C.**

확인할 수 있었다. 이는 ZnO가 PVC의 탈염화수소 분해반응에 참여하여 염화수소 발생량이 감소하였기 때문으로 판단된다.

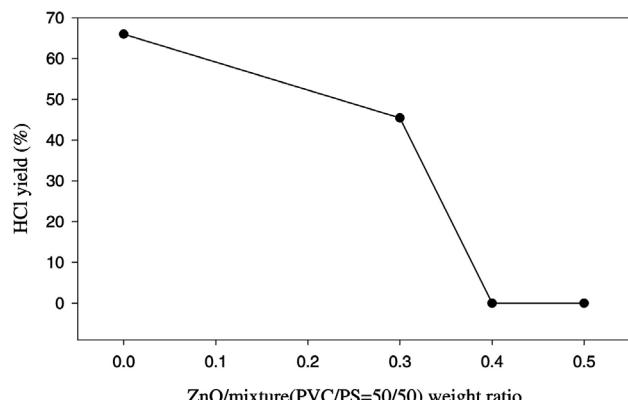
Figure 3은 500 °C의 반응온도에서 PVC와 PS의 혼합비율 및 ZnO의 첨가량에 따른 기상 및 액상 생성물과 고상 잔류물의 수율변화를 나타낸 그림이다. Figure 3(a)로부터 PS의 혼합비가 증가할수록 액상 생성물의 수율은 증가한 반면 기상 생성물과 고상 잔류물의 수율은 감소함을 알 수 있으며 순수 PVC와 PS의 각 생성물 수율과 비교하여 볼 때 혼합물의 각 생성물 수율은 단순히 혼합비에 따라 비례하는 것을 확인할 수 있었다. Figure 3(b)로부터 ZnO 첨가량이 증가할수록 기상 생성물의 수율은 감소하여 ZnO/혼합물 = 0.5인 경우에 있어서는 기상 생성물이 거의 존재하지 않음을 알 수 있다. 따라서 고상 잔류물의 증가를 대부분 ZnO의 첨가량 증가에 의한 것으로 볼 때 열분해 가능한 물질의 대부분이 액상 생성물로 분해 되었음을 확인할 수 있었다. Ukei와 Hirose[13]는 PS의 열분해에 있어서 금속산화물의 첨가에 따라 PS 단량체의 수율이 증가할 뿐만 아니라 전체 액상 생성물의 수율 또한 증가시킨다는 연구결과를 발표하였다. 따라서 ZnO에 의한 고상 잔류물을 제외한 기상 및 액상 생성물만을 고려할 경우, 액상 생성물의 증가는 ZnO의 영향에 의한 것으로 판단된다. 열분해 반응에 있어서 ZnO의 반응 참여 확인을 위하여 열분해 반응 후 남은 고상 잔류물을 대상으로 EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) 분석(Jeol-JSM-6300 LV)을 수행한 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3으로부터 ZnO가 PVC의 탈염화수소 반응에 참여하여 염소가 고상 잔류물에 존재함을 알 수 있었으며 Figure 2(b)의 TG실험 결과에서 밝힌 바

Table 3. EDX Analysis of Residue Obtained from Co-pyrolysis of PVC and PS Mixtures (PVC/PS = 50/50) with ZnO/ Mixture = 0.5 at 500 °C

Components	Weight %
Cl	33
Zn	39
Others	28



(a) without ZnO



(b) with ZnO

Figure 4. Yield of HCl obtained from co-pyrolysis of PVC and PS mixtures at 500 °C.

와 같이 ZnO의 첨가 시 탈염화수소 분해 반응에 의한 1차 중량변화가 상대적으로 적게 나타난 것 또한 염소가 고상 친류물에 존재함으로써 염화수소 발생량이 감소하였기 때문으로 판단된다.

Figure 4는 500 °C의 반응온도에서 PVC와 PS의 혼합비율 및 ZnO의 첨가량에 따른 기상 생성물 중 염화수소의 수율 변화를 나타낸 그림이다. Figure 4(a)로부터 PVC의 함유량이 감소할수록 염화수소의 수율은 감소하였으며 이는 PVC 및 PS의 혼합 열분해에 있어서 PS의 영향에 의한 것이기 보다는 PVC의 절대량이 감소하였기 때문으로 판단된다. 또한 Figure 4(b)로부터 ZnO의 첨가량이 증가할수록 Table 3에서 확인한 바와 같이 첨가된 ZnO가 PVC의 탈염화수소 반응에 참여하여 염화수소의 발생량이 감소함을 확인할 수 있었으며 ZnO/Mixture = 0.4 이상부터 염화수소가 거의 생성되지 않음을 알 수 있었다.

Table 4에 500 °C의 반응온도에서 ZnO를 첨가하지 않은 경우 순수 PVC 및 PS로부터 생성된 기상 생성물과 PVC/PS = 50/50인 혼합물로

Table 4. Quantitative Analysis for Gaseous Products Obtained from Co-pyrolysis of PVC and PS Mixtures without ZnO at 500 °C

Product components	Yield (%)			
	PVC/PS = 100/0	PVC/PS = 0/100	PVC/PS=50/50 (Experiment)	PVC/PS=50/50 (Calculation)
Methane	2.98	10.79	6.51	3.37
Ethene	0.89	65.00	1.05	4.04
Ethane	2.20	-	2.00	2.09
Propene	1.38	24.21	1.41	2.50
Propane	1.04	-	1.12	0.99
1-Butene	0.33	-	0.28	0.32
1-Butyne	0.21	-	0.09	0.20
Butane	1.05	-	0.54	1.00
Others	2.55	-	1.71	2.43
HCl	87.35	-	85.28	83.07

부터 생성된 기상 생성물의 GC-MS를 이용한 정량분석 결과를 이론적인 계산 값과 함께 나타내었다. Table 4에서 혼합물 시료에 대한 정량분석의 이론적인 계산 값은 Figure 3(a) 및 Table 4의 순수 PVC와 PS에 대한 기상 생성물의 수율과 기상 생성물의 성분별 정량분석 결과를 이용하여 기상 생성물이 단순히 혼합되었을 경우를 가정하여 계산한 값이다. Table 4로부터 혼합물 시료에 대한 GC-MS 분석 결과를 계산 값과 비교하여 보면 염화수소 생성량의 경우 기상 생성물 중 염화수소가 상당한 량을 차지한다는 점과 이에 따른 상대적인 분석 오차를 고려할 경우 거의 이론적인 계산 값과 분석 결과가 일치함을 알 수 있다. 이는 Figure 2(a)로부터 알 수 있듯이 PVC의 염화수소 분해 온도 범위인 210~360 °C가 PS의 분해온도 범위인 390~410 °C보다 낮아 염화수소 분해반응 단계에 있어서는 PVC와 PS의 상호영향이 없기 때문으로 판단된다. 그러나 ethene과 methane의 경우에 있어서는 methane은 증가한 반면 ethene은 크게 감소함을 알 수 있다. 이는 Figure 2(a)를 보면 PS의 연소 및 열분해가 급격히 일어나는 온도 구간인 390~410 °C가 PVC의 polyene 분해온도 구간인 360~520 °C와 겹쳐짐을 알 수 있으며 또한 PVC의 염화수소분해 시 라디칼이 형성되는 점 등을 고려할 경우 PVC와 PS의 혼합 열분해에 있어서의 상호영향에 의한 것으로 판단된다. 그러나 보다 명확한 PVC 및 PS의 혼합 플라스틱에 대한 분해 메커니즘의 해석을 위해서는 추가의 연구가 필요할 것으로 판단된다.

Table 5에는 기상 생성물에 있어서 ZnO의 영향을 확인하기 위하여 PVC/PS = 50/50인 혼합물에 대하여 ZnO/혼합물 = 0.5로 첨가한 경우와 ZnO를 첨가하지 않은 경우에 각각 생성된 기상 생성물의 GC-MS 분석 결과를 나타내었다. Figure 4(a)에서 확인한 바와 같이 ZnO/혼합물 = 0.5인 경우에 있어서는 염화수소가 생성되지 않는 반면에 Table 4로부터 ZnO를 첨가하지 않은 경우에 있어서는 염화수소가 상당량 생성됨을 알 수 있다. 따라서 기상 생성물에 있어서 염화수소를 제외한 나머지 탄화수소 화합물의 생성에 대한 ZnO의 영향을 확인하기 위하여 Table 5의 ZnO를 첨가하지 않은 경우의 정량분석 결과는 Table 4의 PVC와 PS의 혼합물 시료에 대한 GC-MS의 실험값에서 염화수소를 제외한 나머지 물질들만을 고려하여 상대적으로 계산한 값으로 나타내었다. Table 5로부터 ZnO가 첨가된 경우 ZnO가 첨가되지 않은 경우에 비하여 전체적으로 보다 무거운 탄화수소 화합물이 생성됨을 알 수 있다. 앞에서 밝힌 바와 같이 PS의 열분해에 있어서 금속 산화물의 첨가는 액상 생성물의 수율을 증가시키는 것으로 알려져 있

Table 5. Quantitative Analysis for Gaseous Products Obtained from Co-pyrolysis of PVC and PS Mixtures with ZnO/ Mixtures = 0.5 at 500 °C

Product components	Yield (%)	
	PVC/PS = 50/50 with ZnO	PVC/PS = 50/50 without ZnO
Methane	27.39	44.26
Ethene	11.08	7.14
Ethane	13.56	13.60
Propene	13.21	9.59
Propane	10.93	7.61
1-Butene	8.92	1.90
1-Butyne	-	0.61
Butane	5.41	3.67
Others	9.50	11.62

으며[13] 이는 결국 금속산화물에 의하여 보다 무거운 탄화수소 화합물로의 분해가 촉진되어 기상 생성물이 감소함을 의미한다. 따라서 PVC 및 PS 혼합물의 열분해에 있어서 또한 ZnO가 보다 무거운 탄화수소 화합물로의 분해를 촉진하는 것으로 판단된다.

Figure 5에는 PVC와 PS의 혼합비율 및 ZnO의 첨가량에 따른 액상 생성물의 성분별 수율 변화를 나타낸 그림이다. Figure 5(a)로부터 모든 계열의 액상 성분이 일정한 변화를 보이기 보다는 비선형적으로 변화하는 것을 알 수 있다. 특히 PVC/PS = 80/20인 경우에 있어서 순수 PVC 및 PS의 열분해로부터 생성된 각 C₉ 이하의 탄화수소 화합물의 최대 혹은 최소 수율의 범위를 벗어나 변곡점이 나타남을 알 수 있으며 따라서 혼합물 열분해의 액상 생성물에 있어서 PVC와 PS의 상호영향이 있음을 확인할 수 있었다. 또한 ZnO의 첨가량에 따른 액상 생성물의 성분별 변화를 나타낸 Figure 5(b)로부터 ZnO가 첨가된 경우에 있어서는 ZnO/혼합물 = 0.4를 기준으로 하여 변곡점이 나타남을 알 수 있다. Figure 4(b)로부터 ZnO/혼합물 = 0.4 이상인 경우부터 염화수소가 생성되지 않는 것으로 보아 ZnO/혼합물 = 0.5인 경우에 있어서는 첨가된 ZnO 중 탈염화수소 반응에 참여하지 않은 여분의 ZnO가 있을 것으로 판단된다. 따라서 각 성분별 수율 특성이 ZnO/혼합물 = 0.4를 기준으로 하여 변하는 현상은 이러한 여분의 ZnO 영향에 의한 것으로 판단되며 ZnO가 PVC 및 PS의 혼합 열분해에 있어서 탈염화수소 반응 단계에 참여하는 경우와 참여하지 않는 경우 각각 열분해 반응에 미치는 영향이 서로 다름을 확인할 수 있었다.

Figure 6에는 ZnO가 첨가된 PVC/PS=50/50인 혼합물의 열분해에 있어서 반응온도의 영향을 고찰하고자 반응온도에 따른 기상 생성물 중에서의 염화수소 수율변화와 각 생성물의 수율변화 그리고 액상 생성물의 특성을 나타내었으며 이때 ZnO의 첨가량은 Figure 4(b)로부터 염화수소의 생성되지 않기 시작하는 ZnO/혼합물 = 0.4를 기준으로 하였다. Figure 6(a)로부터 500 °C의 반응온도를 제외하고 450 °C 및 550 °C의 경우 염화수소의 수율이 각각 약 40%와 46%임을 알 수 있다. 먼저 450 °C의 경우 Table 4로부터 ZnO를 첨가하지 않은 경우 염화수소가 약 85% 차지하는 것을 알 수 있을 뿐만 아니라 Figure 6(b)의 각 성분별 수율에 있어서 기상 생성물의 발생량이 상대적으로 매우 적은 것을 고려하여 볼 때 비록 염화수소가 생성은 되었으나 발생 가능한 염화수소의 상당량이 ZnO에 의하여 억제되고 있음을 알 수 있다. 그러나 PVC로부터 떨어져 나온 염소가 ZnO와 반응하기에는 다소 온도가 낮은 것으로 판단된다. 또한 550 °C에서 염화수소의 발생

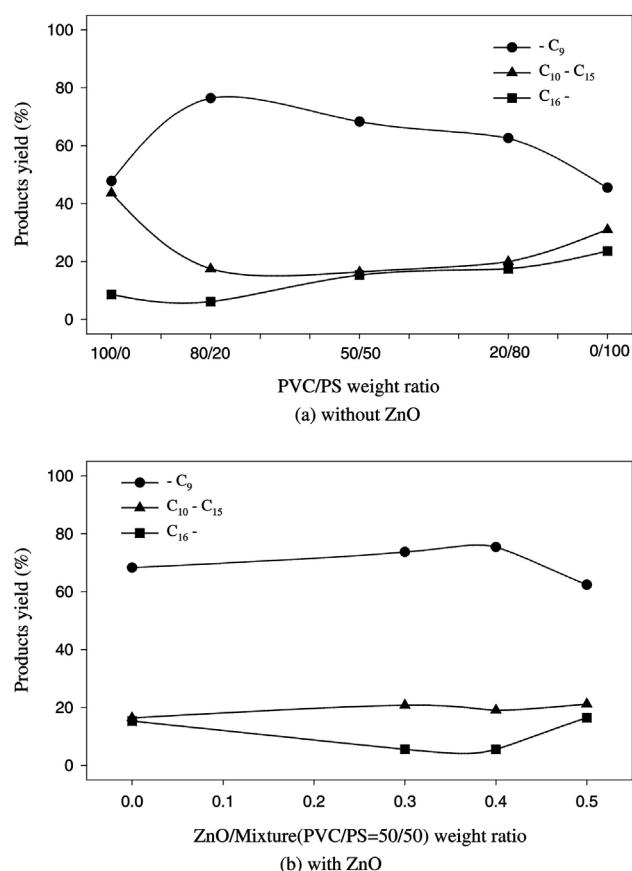


Figure 5. Characteristics of liquid products obtained from co-pyrolysis of PVC and PS mixtures at 500 °C.

량이 다시 증가한 것은 온도가 증가함에 따라 고상 잔류물에 존재하는 일부 염소가 떨어져 나와 염화수소를 형성하기 때문으로 판단된다. 따라서 ZnO를 첨가한 PVC 및 PS의 혼합 열분해에 있어서 염화수소의 생성억제를 위한 반응온도는 500 °C가 가장 적당할 것으로 판단된다. Figure 6(b)로부터 고상 잔류물의 경우 450 °C에서 500 °C로 온도가 증가함에 따라 감소하다 일정량이 유지되는 반면에 액상 생성물의 경우에 있어서는 온도가 증가함에 따라 증가하다 일정량이 유지됨을 알 수 있다. 고상 잔류물에 있어서는 반응온도의 증가에 따른 촉매반응의 영향이기 보다는 450 °C의 경우 TG 실험으로부터 알 수 있듯이 PVC의 분해종결 온도인 500 °C보다 낮아 충분한 분해가 이뤄지지 않았기 때문에 판단되며 액상 생성물에 있어서 또한 반응온도에 따른 촉매반응의 영향이기 보다는 고상 잔류물이 액상 생성물로 분해됨에 따라 나타나는 현상으로 판단된다. 기상 생성물의 경우에 있어서는 반응온도에 따른 수율변화가 거의 없음을 알 수 있었다. Figure 6(c)로부터 450 °C의 경우를 제외하고 반응온도에 따른 액상 생성물의 성분별 변화는 거의 없는 것을 알 수 있었으며 이로부터 450 °C의 반응온도가 PVC의 분해종결 온도보다 낮은 것을 고려할 경우, 반응온도에 따른 액상 생성물의 성분별 변화는 거의 없는 것으로 판단된다. 따라서 ZnO가 탈염화수소 반응에 참여하는 경우에 있어서는 염화수소를 제외한 탄화수소 화합물의 형성에 대하여 반응온도에 따른 영향이 거의 없음을 확인할 수 있었다.

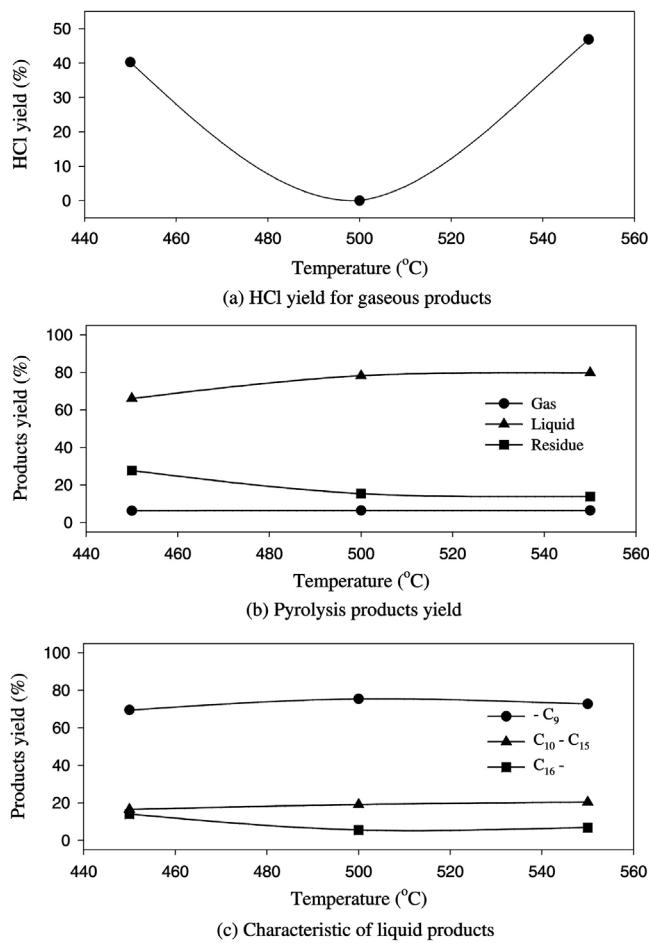


Figure 6. Influence of reaction temperature for co-pyrolysis of PVC and PS mixture with ZnO.

4. 결 론

PVC와 PS의 혼합비율과 ZnO의 첨가량에 따른 PVC 및 PS의 혼합열분해에 대한 특성 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) PVC와 PS의 혼합 열분해에 대한 TG 실험으로부터 열분해 중량감소 특성은 PVC의 탈염화수소 반응으로 인하여 혼합물에 있어서도 PVC와 유사한 2단계의 특성이 나타남을 확인할 수 있었다.

(2) PVC와 PS의 혼합비율 및 ZnO의 첨가량에 따른 액상 및 기상 생성물과 고상 잔류물의 생성 수율 실험으로부터 ZnO가 첨가되지 않은 경우 혼합 열분해의 각 생성물 수율은 단순히 PVC와 PS의 혼합비에 따라 비례하는 것을 확인할 수 있었으며 ZnO가 첨가된 경우에 있어서는 열분해 가능한 물질의 대부분이 액상 생성물로 분해 됨을 알 수 있었다.

(3) ZnO가 첨가되지 않은 경우의 PVC와 PS 혼합 열분해로부터 얻은 기상 생성물의 정량분석으로부터 탈염화수소 반응 단계에 있어서는 PVC와 PS의 상호영향이 없는 반면에 탄소화합물이 형성되는 2단계 분해반응에 있어서는 상호 영향이 있음을 확인할 수 있었다. 그러

나 보다 명확한 분해 메커니즘의 해석을 위해서는 추가의 연구가 필요할 것으로 판단된다.

(4) ZnO가 첨가된 경우의 PVC와 PS 혼합 열분해로부터 얻은 기상 생성물의 정량분석으로부터 PVC와 PS의 혼합열분해에 있어서 ZnO가 보다 무거운 탄화수소 화합물로의 분해를 촉진하는 것으로 판단되었다. 또한 기상 생성물 중의 염화수소 함유량 분석으로부터 ZnO의 첨가량이 $ZnO/\text{혼합물} = 0.4$ 이상인 경우부터 염화수소가 거의 생성되지 않았음을 알 수 있었으며 고상 잔류물에 대한 EDX 분석결과로부터 ZnO가 PVC의 탈염화수소 반응에 참여하여 염소가 고상 잔류물에 존재함을 확인할 수 있었다.

(5) PVC와 PS의 혼합비율 및 ZnO의 첨가량에 따른 액상 생성물의 정량분석으로부터 혼합 열분해의 액상 생성물에 있어서 PVC와 PS가 상호 영향이 있음을 확인할 수 있었으며 ZnO가 첨가된 경우에 있어서는 ZnO가 탈염화수소 반응 단계에 참여하는 경우와 참여하지 않는 경우, 각각 열분해 반응에 미치는 영향이 서로 다름을 확인할 수 있었다.

(6) ZnO가 첨가된 PVC와 PS 혼합물에 대한 반응온도별 열분해 실험으로부터 염화수소의 발생 억제 및 액상 생성물의 최대 수율을 얻기 위한 최적의 반응온도는 500 °C임을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. L. Easterly and M. Burnham, *Biomass and Bioenergy*, **10**, 79 (1996).
2. L. Sørum, M. G. Grønli, and J. E. Hustad, *Fuel*, **80**, 1217 (2001).
3. J. W. Park, S. C. Oh, H. P. Lee, and K. O. Yoo, *J. KSEE*, **21**, 1595 (1999).
4. M. S. Kim, S. C. Oh, H. P. Lee, H. T. Kim, K. O. Yoo, H. E. Ryu, W. T. Kwon, and B. H. Lee, *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 330 (2000).
5. J.-K. Koo and S.-W. Kom, *Waste Manage. Res.*, **11**, 515 (1993).
6. C.-H. Wu, C.-Y. Chang, J.-L. Hor, S.-M. Shih, L.-W. Chen, and F.-W. Chang, *Waste Manage.*, **13**, 221 (1993).
7. S. C. Oh, C.-Y. Lee, H. J. Jang, H. C. Jun, H. P. Lee, and H. T. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 1149 (2003).
8. S. I. Woo, MS Thesis, KAIST, Seoul, Korea (1975).
9. S. J. Hong, S. C. Oh, H. P. Lee, H. T. Kim, and K. O. Yoo, *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 515 (1999).
10. G. E. Bertolini and J. Fontaine, *Conservation & Recycling*, **10**, 331 (1987).
11. W. Kaminsky, *J. Analytical & Applied Pyrolysis*, **8**, 439 (1985).
12. D. W. Shun, Y. S. Ghim, S. H. Cho, and J. E. Son, *J. Korea Society of Waste Management*, **10**, 195 (1993).
13. H. Ukei and T. Hirose, *Catalyst Today*, **62**, 67 (2000).
14. I. S. Bharwaj, V. Kumar, and K. Palanivelu, *Thermochim. Acta*, **131**, 241 (1988).
15. M. A. Uddin and Y. Sakata, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1406 (1999).
16. R. R. Stomberg, S. Straus, and B. G. Achhammer, *J. Polym. Sci.*, **35**, 355 (1959).