

공기분위기에서 ZnO를 첨가한 PVC와 PS 혼합물의 분해특성에 관한 연구

오세천·정명욱*·전현철*·김희택*·이해평**†

공주대학교 공과대학 환경공학과, *한양대학교 공과대학 화학공학과

**강원대학교 소방방재학부

(2006년 1월 26일 접수, 2006년 3월 20일 채택)

A Study on the Decomposition Characteristics of PVC and PS Mixtures with ZnO in Air Atmosphere

Sea Cheon Oh, Myung Uk Jung*, Hyun-Chul Jun*, Hee Taik Kim*, and Hae Pyeong Lee**†

Department of Environmental Engineering, Kongju National University, 275 Budae-dong, Chonan, Chungnam 330-717, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 1271 Sa-dong, Ansan, Kyunggi 425-791, Korea

**School of Fire & Disaster Prevention, Kangwon National University, San 253, Gyo-dong, Samcheok, Gangwon 245-711, Korea

(Received January 26, 2006; accepted March 20, 2006)

공기분위기에서 PVC와 PS의 혼합 분해시 ZnO의 영향에 관한 연구를 혼합비율 및 반응온도를 변화시키며 TG와 GC-MS를 이용하여 수행하였다. 본 연구로부터 혼합물에 있어서 PS의 양이 증가할수록 액상 생성물은 증가하였으며 기상 생성물은 감소함을 알 수 있었다. 또한 혼합물에 있어서 ZnO의 첨가량이 증가할수록 가스 생성물과 염화수소의 발생량은 감소하였으며 ZnO/Mixture = 0.5인 경우 ZnO의 영향에 의하여 염화수소가 거의 생성되지 않음을 확인할 수 있었다.

The effect of ZnO in the decomposition of poly(vinyl chloride) (PVC) and polystyrene (PS) mixtures in air atmosphere has been studied by thermogravimetry (TG) and gas chromatograph-mass spectrometry (GC-MS) under various mixing ratios and reaction temperatures. From this work, it can be seen that the yields of a liquid product were increased with the increase of PS in mixtures, whereas those of gaseous products were decreased. And the yields of a gaseous product and HCl were decreased with the increase of ZnO in mixtures. It was also found that HCl was rarely produced at ZnO/Mixture = 0.5 by the effect of ZnO in dehydrochlorination of PVC.

Keywords: decomposition, poly(vinyl chloride), polystyrene, ZnO, air atmosphere

1. 서 론

산업이 발전함에 따라 플라스틱은 산업, 유통, 소비 등의 각 분야에 널리 사용되고 있으며 최근에 그 용도가 점차 확대되어 계속적으로 소비량이 증가하고 있어 도시 및 산업 폐기물로서의 폐플라스틱의 발생량 또한 날로 증가되고 있는 추세에 있다. 지금까지 폐플라스틱의 처리는 일부 물리적 및 화학적 방법에 의하여 재생되고는 있으나 상당량을 아직까지 매립에 의존하고 있다. 따라서 최근에 와서 환경오염 및 에너지 회수 측면으로 인하여 고분자 물질을 함유한 고형 폐기물의 처리방법으로 열분해나 소각 등이 많은 주목을 받게 되었으며 이에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다[1-4]. 그러나 폐플라스틱 열분해의 경우 폐기물 처리시 가스상의 오염물질이나 분진 등을 통한 대기오염물질의 발생량이 적기 때문에 많은 주목을 받아 왔음에도 불구하고 열분해 시 반응기 내의 탄소침적(coking) 현상으로 인한 열분

해 효율의 감소와 전처리 공정의 번거로움 등으로 인하여 아직 실용화에는 성공하고 있지 못한 실정에 있다[5]. 또한 폐플라스틱 소각의 경우에 있어서도 산업체 열원으로의 활용에 대한 가능성으로 인하여 관심이 증대되기 시작하였으나[6,7] 일부 시멘트제조 산업의 킬른을 이용하는 경우를 제외하고는 소각시 발생하는 불완전 연소와 국부적 연소에 따른 매연 및 유독성 가스의 발생 그리고 높은 발열량 등에 의한 소각로의 수명 단축 등으로 인하여 소각 처리에 있어서 많은 어려움과 제약이 따르고 있다. 따라서 최근에 들어 이러한 폐플라스틱의 열분해 및 소각처리 기술의 대안으로 폐플라스틱을 가스화하여 가스상의 연료를 회수하고자 하는 연구가 활발히 진행 중에 있으며 [8-10] 폐플라스틱을 대상으로 하는 가스화 기술은 환경문제와 에너지 회수 문제를 동시에 해결할 수 있는 기술로 향후 소각 등과 같은 폐플라스틱 처리공정을 대체할 기술로 예측되고 있다.

그러나 폐플라스틱의 경우 발생 시기나 장소에 따라 여러 종류의 플라스틱이 혼합된 형태를 유지하고 있어 어떠한 형태로 폐플라스틱을 처리한다고 할지라도 실제 실용적인 연구결과로 활용되기 위해서

† 주 저자 (e-mail: crelab@kangwon.ac.kr)

는 혼합물 형태의 폐플라스틱을 대상으로 하는 분해특성 연구가 절실히 필요한 실정에 있다. 특히 PVC의 경우에 있어서는 발생하는 폐플라스틱 가운데 상당량을 차지하고 있음에도 불구하고 염화수소 가스 와 같은 다량의 부식성 가스의 발생으로 인하여 열분해는 물론 폐기물 고품연료(Refuse Derived Fuel, RDF)의 제조에 있어서도 제외되고 있는 실정에 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 PVC가 함유된 혼합 폐플라스틱의 분해 특성을 관찰하고자 PVC와 4대 범용수지 중에 하나인 PS 혼합물을 대상으로 공기분위기에서의 분해특성 연구를 수행하였다.

지금까지의 폐기물 혼합물의 분해특성에 관한 연구는 플라스틱 혼합물을 대상으로 하기보다는 대부분 RDF를 중심으로 연구가 진행되어 왔으며[11,12] 특히 촉매를 사용한 PVC와 PS의 혼합 폐플라스틱에 대한 분해특성에 관한 연구는 거의 이뤄져 있지 않은 실정에 있다. 한편 촉매를 활용한 플라스틱의 분해연구에 있어서도 공기분위기 보다는 대부분 오일회수를 위한 질소분위기의 열분해 연구에 치중되어 왔으며[13,14] 본 연구를 수행하기 이전에 Oh 등[15]은 질소분위기에서 ZnO를 첨가한 PVC와 PS 혼합물의 열분해 특성연구를 이미 수행한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 질소분위기에서의 열분해 특성결과와 비교 연구를 하기 위하여 공기분위기에서 PVC와 PS의 혼합비율 및 ZnO의 첨가에 따른 성상별 생성물의 수율변화를 고찰하였으며 또 GC-MS를 이용하여 생성된 기상 및 액상 성분에 대한 정량 및 정성 분석을 하였다.

2. 실험

2.1. 시 료

본 연구에서 사용된 PS 시료는 LG Chemical사의 25SP로서 질량평균 분자량(M_w)은 100000~200000 정도이고 한 개당 15~20 mg 정도의 질량을 갖는 흰색의 pellet 형태이며 PVC 시료 또한 LG Chemical사의 LM100으로서 질량평균 분자량은 600000 정도이고 겉보기 비중은 0.55 g/mL이며 100 mesh 정도의 입자 크기를 갖는 흰색 분말의 straight resin을 사용하였다. Table 1에 Elemental Analyzer (Model CHN-1000)를 이용한 본 연구에 사용된 PVC와 PS의 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

반응기를 이용한 분해특성 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 °C 까지 승온하였으며 이때 주입된 공기의 유속은 20 mL/min으로 하였다.

본 실험에 사용된 분해반응 실험장치의 개략도를 Figure 1에 나타내었다. 반응기는 지름 24.6 mm, 길이 700 mm인 석영관을 사용하였으며 알루미늄 재질의 boat 형태의 cell에 2 g 정도의 시료를 담아 석영관에 넣었다. 이때 분해반응 온도는 이전의 연구[15]에서 수행한 질소분위기의 열분해 특성 연구의 결과와 비교 검토하기 위하여 500 °C로 하였으며 공기의 주입 유량은 100 mL/min로 하였다. 반응기의 온도는 CA-thermocouple을 cell에 최대한 가까운 위치에 설치한 후 PID 제어기를 이용하여 제어하였으며 반응시간은 시료가 충분히 분해 될

Table 1. Element Analysis of PVC and PS

Components	Weight %	
	PVC	PS
Carbon	38.59	88.50
Hydrogen	5.37	10.20
Nitrogen	-	1.30
Oxygen	2.21	-
Chlorine	53.83	-

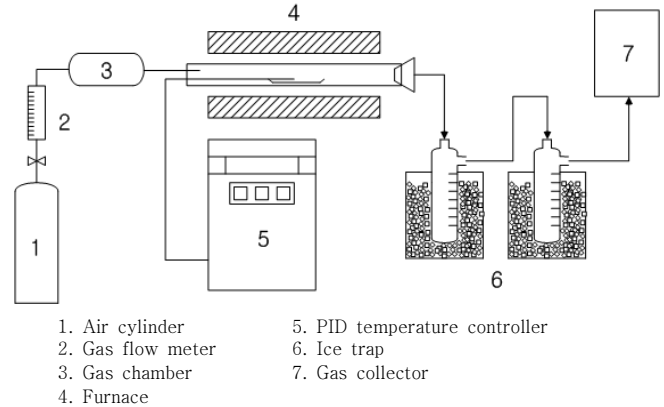


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

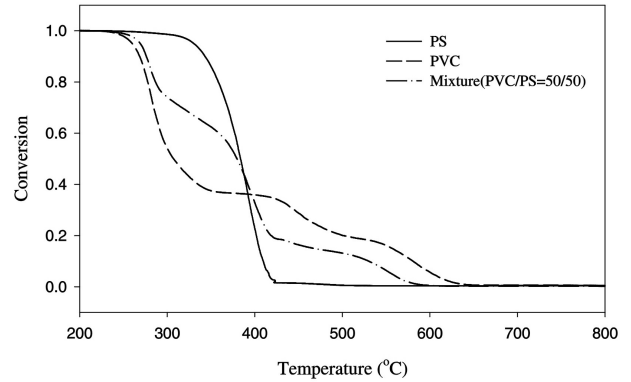
수 있도록 하기 위하여 30 min으로 설정하였다. 배출 가스로부터의 액상 생성물 회수는 드라이아이스를 이용한 회수병 2개를 직렬로 연결하여 회수하였으며 회수병의 질량변화로부터 액상 생성물의 수율을 측정하였다. 회수병으로부터 회수되지 않은 기상 생성물은 tedlar bag을 이용하여 회수하였으며 기상 생성물의 수율은 총 시료량에서 포집병에 회수된 액상 생성물의 양과 boat에 담긴 고상 잔류물의 양을 뺀 나머지 값으로서 산출하였다. 회수된 액상 생성물과 기상 생성물의 정성 및 정량분석은 GC-MS (GC; Schmadzu GC-14A, MS; Schmadzu 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 운전조건은 이전의 질소분위기의 열분해 특성연구[15]에 사용된 것과 같은 조건을 적용하였다. PVC와 PS 혼합물의 혼합비율에 따른 반응 생성물의 특성 연구 실험에 있어서는 PVC와 PS의 혼합 비율을 각각 PVC/PS = 100/0, 80/20, 50/50, 20/80 및 0/100으로 하여 500 °C의 반응온도에서 실험을 하였으며 ZnO의 첨가에 따른 반응 생성물의 특성 연구 또한 500 °C의 고정된 반응온도에서 PVC/PS = 50/50으로 혼합한 혼합물을 기준으로 하여 ZnO의 첨가량이 ZnO/Mixture = 0.3, 0.4 및 0.5가 되도록 하여 실험하였다. 또한 혼합 플라스틱의 분해 반응에 있어서 온도에 따른 ZnO의 영향을 고찰하기 위하여 450 °C, 500 °C 및 550 °C의 반응온도에서 생성물의 분포 및 염화수소 발생량의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

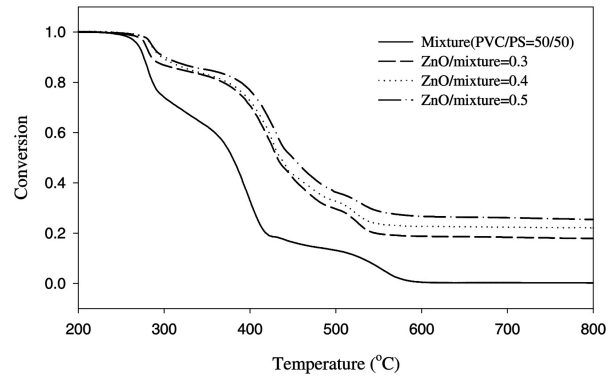
Figure 2는 순수 PVC와 PS 그리고 PVC 및 PS의 혼합 플라스틱을 대상으로 ZnO를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 공기분위기에

서의 온도변화에 따른 중량 변화를 나타낸 그림이다. 이전의 질소분위기에서의 열분해 특성연구[15]로부터 PVC의 경우 탈염화수소 반응 단계인 230~340 °C 온도구간의 1차 중량감소와 폴리엔(polyene)의 분해반응인 360~520 °C 온도구간의 2차 중량감소가 일어나며 총 중량 감소는 초기 시료 량의 92.3% 정도로 나타남을 확인할 수 있었다. 그러나 Figure 2(a)로부터 공기분위기 에서의 PVC의 분해반응에 있어서는 탈염화수소 반응 단계인 1차 중량감소의 경우 질소분위기에서의 열분해 반응과 거의 일치하였으나 2차 중량감소의 온도 범위가 열분해 반응의 경우보다 낮은 480 °C에서 종료됨과 동시에 520~630 °C 온도구간의 3차 중량감소가 일어나며 연소 후 잔류 량도 거의 없음을 알 수 있다. 또한 Table 1의 PVC의 원소 분석결과를 보면 53.83% 정도의 염소를 함유하고 있으므로 염화수소의 이론적 발생량은 55~56%를 넘을 수가 없을 것으로 판단되나 Figure 2(a)로부터 PVC의 탈염화수소 반응으로 인한 1차 중량 감소가 63% 정도임을 알 수 있으며 이는 PVC의 1차 분해단계에서 염화수소뿐만 아니라 소량의 탄화수소 물질이 분해되는 열분해 반응의 경우와 거의 일치하였다[16]. 따라서 공기분위기에서의 PVC 분해반응에 있어서 또한 열분해 반응과 같이 1차 분해단계에서 염화수소뿐만 아니라 소량의 탄화수소물질이 분해됨을 알 수 있었으며 PVC의 탈염화수소 반응에 있어서의 산소의 영향이 거의 없는 것을 확인할 수 있었다. 또한 순수 PS의 열분해 반응의 경우 350 °C 부근에서 분해반응이 시작하여 450 °C에서 반응이 종료되는 것으로 나타났으나[15] Figure 2(a)로부터 산소가 존재하는 분해반응의 경우 이보다 낮은 320~420 °C의 온도범위에서 분해가 완료됨을 알 수 있었다. 또한 PVC와 PS 혼합물의 경우에 있어서는 PVC의 영향으로 3단계의 분해특성을 나타냄을 알 수 있었으며 중량감소는 단순히 시료의 혼합에 따라 영향을 받음을 확인할 수 있었다. ZnO를 첨가한 경우 온도변화에 따른 중량 변화를 나타낸 Figure 2(b)로부터 ZnO의 첨가량이 증가할수록 고상 잔류량이 증가하는 것으로 나타났으나 이는 ZnO 첨가에 따라 시료 중 분해 되는 PVC와 PS의 양이 상대적으로 감소하였기 때문으로 보인다. 그러나 탈염화수소 분해 반응에 의한 1차 중량 변화를 보면 질소분위기의 열분해 실험결과와 같이 ZnO이 첨가되었음에도 불구하고 중량 감소 비율이 ZnO의 첨가비율에 대한 최종 고상 잔류물량의 변화에 비하여 상대적으로 적게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 공기분위기에서 또한 ZnO가 PVC의 탈염화수소 분해반응에 참여하여 염화수소의 발생량을 감소시키는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 3은 PVC와 PS의 혼합비율 및 ZnO의 첨가량에 따른 기상 및 액상 생성물과 고상 잔류물의 수율변화를 나타낸 그림이다. Figure 3(a)로부터 액상 및 기상 생성물의 경우 단순히 혼합비에 따라 PS의 양이 증가할수록 액상 생성물의 수율은 증가한 반면 기상 생성물의 수율은 감소함을 알 수 있었다. 이는 PS의 증가에 따른 상대적인 PVC의 감소로 인하여 염화수소의 발생량이 감소하였기 때문으로 판단된다. 또한 Figure 3(b)로부터 ZnO 첨가량이 증가할수록 기상 생성물의 수율은 감소하여 ZnO/Mixture = 0.5인 경우에 있어서는 기상 생성물이 거의 존재하지 않음을 알 수 있었다. Ukei와 Hirose[14]는 PS를 대상으로 한 플라스틱의 열분해에 있어서 금속산화물의 첨가에 따라 전체 액상 생성물의 수율이 증가된다는 연구결과를 발표하였으며 이전의 질소분위기의 열분해 특성 실험에서도 이를 확인한 바 있다[15]. 따라서 고상잔류물의 증가를 대부분 ZnO의 첨가량 증가에 의한 것으로 볼 때 산소가 존재하는 분해반응의 경우 또한 ZnO에 의하여 분해 가능한 물질이 대부분 액상 생성물로 분해됨을 확인할 수 있었다. PVC 및 PS 혼합물의 공기분위기에서의 분해반응에 있어서 ZnO의 반



(a) without ZnO



(b) with ZnO

Figure 2. TG curves of PVC and PS mixtures in presence and absence of ZnO (heating rate : 10 °C/min).

응 참여를 확인하기 위하여 분해반응 후 남은 고상 잔류물을 대상으로 한 EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis)분석(Jeol- JSM-6300 LV) 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2로부터 다량의 염소가 고상 잔류물에 존재함을 알 수 있다. 홍 등[16]은 PVC의 열분해 특성연구를 통하여 PVC에 함유되어 있는 염소성분은 열분해시 모두 기상 생성물로 분해된다는 연구결과를 발표하였다. 따라서 Figure 3(b)로부터 ZnO/Mixture = 0.5인 경우 가스 생성물이 거의 형성되지 않는 것으로 보아 ZnO가 PVC의 탈염화수소 반응에 참여하여 염소성분이 고상 잔류물에 존재함을 확인할 수 있었다.

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 연소에 있어서 PS의 영향에 의한 것이기 보다는 PVC의 절대량이 감소하였기 때문으로 판단된다. 또한 Figure 4(b)로부터 ZnO의 첨가량이 증가할수록 염화수소의 발생량이 감소함을 확인할 수 있었으며 ZnO/Mixture = 0.5의 경우 염화수소가 거의 생성되지 않음을 알 수 있었다. 한편 이전의 질소분위기에서의 열분해 실험결과를 보면 ZnO의 첨가량이 ZnO/Mixture = 0.4인 경우부터 염화수소가 거의 생성되지 않음을 알 수 있다[15]. 따라서 염화수소의 발생량 측면에서 볼 때 산소가 존재하는 경우에 비하여 질소분위기에서 ZnO의 영향이 보다 큼을 알 수 있었다.

Table 3에 500 °C의 반응온도에서 ZnO를 첨가하지 않은 경우 순수 PVC 및 PS의 분해반응으로부터 생성된 기상 생성물과 PVC/PS = 50/50인 혼합물의 분해반응으로부터 생성된 기상 생성물의 GC-MS를

Table 2. EDX Analysis of Residue Obtained from Decomposition of PVC and PS Mixtures (PVC/PS = 50/50) with ZnO/Mixture = 0.5 at 500 °C

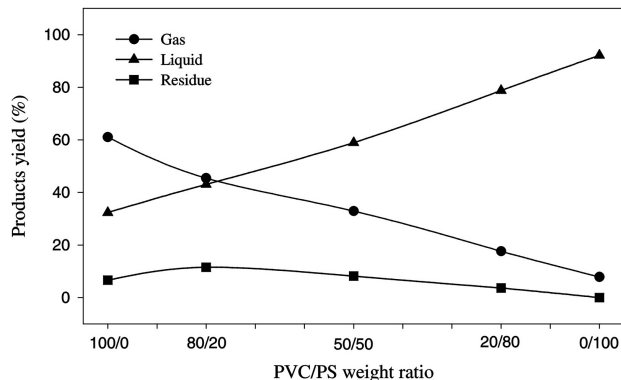
Components	Weight %
O	33
Cl	23
Zn	25
Others	19

Table 3. Quantitative Analysis for Gaseous Products Obtained from Decomposition of PVC and PS Mixtures Without ZnO at 500 °C

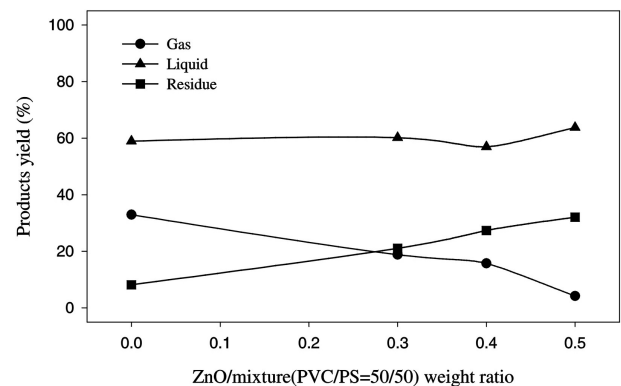
Product components	Yield (%)			
	PVC/PS = 100/0	PVC/PS = 0/100	PVC/PS = 50/50 (Experiment)	PVC/PS = 50/50 (Calculation)
N ₂	6.70	61.50	7.88	12.93
Methane	1.92	2.58	1.49	2.00
CO ₂	3.88	28.76	4.30	6.71
Ethene	1.16	6.48	1.02	1.77
Ethane	2.93	-	3.63	2.60
H ₂ O	3.68	0.33	11.33	3.30
Propene	1.42	0.35	1.16	1.30
Propane	1.32	-	0.70	1.17
1-Butene	0.35	-	0.21	0.31
1-Butyne	0.13	-	0.12	0.12
Butane	1.45	-	0.42	1.29
HCl	73.02	-	67.34	64.72
Others	2.04	-	0.40	1.81

이용한 정량분석 결과를 이론적인 계산 값과 함께 나타내었다. Table 3에서 혼합물 시료에 대한 정량분석의 이론적인 계산 값은 Figure 3(a) 및 Table 3의 순수 PVC와 PS에 대한 기상 생성물의 수율과 기상 생성물의 성분별 정량분석 결과를 이용하여 기상 생성물이 단순히 혼합되었을 경우를 가정하여 계산한 값이다. Table 3으로부터 혼합물 시료에 대한 GC-MS 분석 결과를 이론적인 계산 값과 비교하여 보면 염화수소 생성량의 경우 기상 생성물 중 염화수소가 상당한 양을 차지 한다는 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 분해온도 범위가 PS의 분해온도 범위보다 낮아 염화수소 분해반응 단계에 있어서는 PVC와 PS의 상호 영향이 없기 때문으로 판단된다. 그러나 수분과 이산화탄소의 경우에 있어서는 수분의 생성량은 크게 증가한 반면에 이산화탄소는 감소함을 알 수 있다. 따라서 이전의 질소분위기의 열분해 특성연구[15]에서 확인한 바와 같이 산소가 존재하는 공기분위기에서 또한 PVC와 PS의 혼합 분해시 기상 생성물에 있어서 상호 영향이 있는 것으로 판단된다.

기상 생성물에 있어서 ZnO의 영향을 확인하기 위하여 PVC/PS = 50/50인 혼합물에 대하여 ZnO/Mixture = 0.5로 첨가한 경우와 ZnO를 첨가하지 않은 경우에 각각 생성된 기상 생성물의 GC-MS 분석 결과를 Table 4에 나타내었다. Figure 4(b)로부터 ZnO/Mixture = 0.5인 경우에 있어서는 염화수소가 생성되지 않는 반면에 Table 3으로부터 ZnO를 첨가하지 않은 경우에 있어서는 염화수소가 상당량 생성됨을



(a) without ZnO



(b) with ZnO

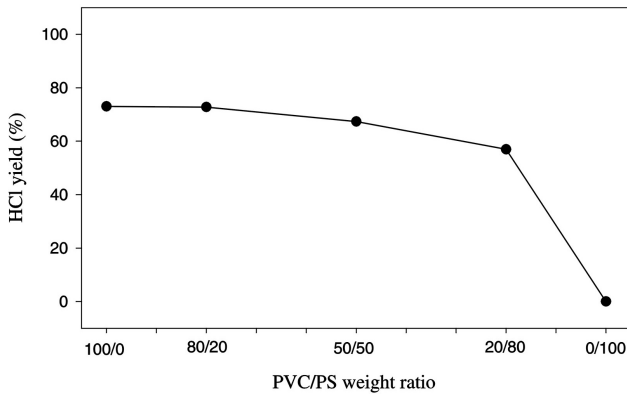
Figure 3. Decomposition products yield of PVC and PS mixtures at 500 °C.

알 수 있다. 이로부터 염화수소 생성에 대한 ZnO의 영향은 이미 확인할 수 있었으며 따라서 기상 생성물에 있어서 염화수소를 제외한 나머지 탄화수소 화합물의 분해반응에 대한 ZnO의 영향을 확인하고자 Table 4의 ZnO를 첨가하지 않은 경우의 정량분석 결과는 Table 3의 PVC와 PS의 혼합물 시료에 대한 GC-MS의 실험값에서 염화수소를 제외한 나머지 물질들만을 고려하여 상대적으로 계산한 값으로 나타내었다. Table 4로부터 ZnO가 첨가된 경우 ZnO가 첨가되지 않은 경우에 비하여 ethane을 제외한 나머지 모든 탄화수소 화합물의 생성량이 증가함을 알 수 있으며 또한 ZnO가 첨가된 경우 수분의 생성량은 크게 감소한 반면에 이산화탄소의 생성량이 증가함을 알 수 있다. 따라서 수분의 생성량 감소와 대부분의 탄화수소 화합물이 증가한 것으로 보아 탄화수소 화합물의 분해과정에 있어서 생성된 일부 수소가 ZnO에 의하여 다른 기상 생성물과 함께 또 다른 탄화수소 화합물을 형성하는 것으로 판단되나 이에 대한 정확한 메커니즘의 해석을 위해서는 추가의 연구가 필요할 것으로 생각된다.

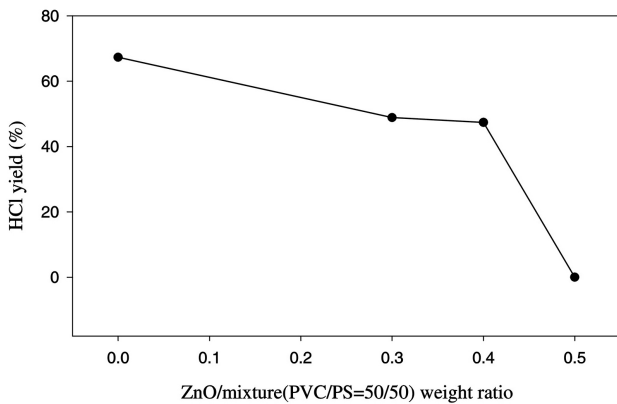
Figure 5에는 ZnO가 첨가된 PVC/PS = 50/50인 혼합물의 분해반응에 있어서 반응온도의 영향을 고찰하고자 온도에 따른 기상 생성물 중에서의 염화수소 수율변화와 각 생성물의 수율변화 그리고 액상 생성물의 특성을 나타내었으며 이때 ZnO의 첨가량은 Figure 4(b)로부터 염화수소의 생성되지 않기 시작하는 ZnO/Mixture = 0.5를 기준으로 하였다. Figure 5(a)로부터 450 °C의 경우 전체 가스 생성물 중 염화수소가 약 11%를 차지하고 있음을 알 수 있다. 그러나 Figure 5(b)의 각 성분별 수율에 있어서 기상 생성물의 발생량이 상대적으로 매우 적은 것을 고려하여 볼 때 비록 염화수소가 생성은 되었으나 발생 가능한

Table 4. Quantitative Analysis for Gaseous Products Obtained from Decomposition of PVC/PS = 50/50 Mixture with ZnO/Mixture = 0.5 at 500 °C

Product components	Yield (%)	
	without ZnO	with ZnO
N ₂	24.13	19.45
Methane	4.56	8.49
CO ₂	13.17	20.99
Ethene	3.12	5.24
Ethane	11.11	8.22
H ₂ O	34.69	21.18
Propene	3.55	5.25
Propane	2.14	3.47
1-Butene	0.64	3.67
1-Butyne	0.37	0.62
Butane	1.29	1.79
Others	1.23	1.63



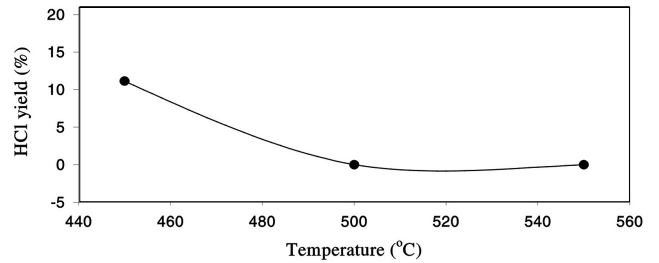
(a) without ZnO



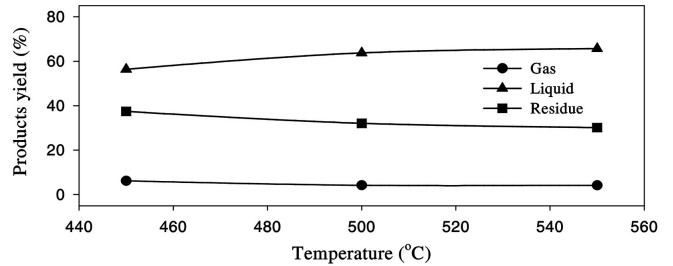
(b) with ZnO

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

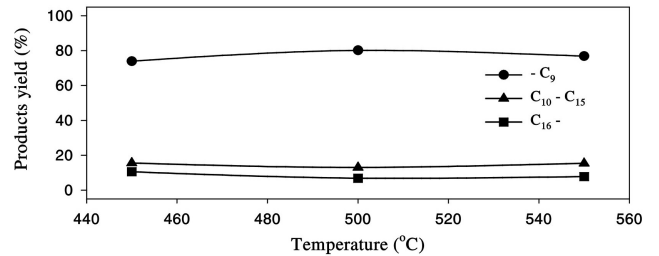
염화수소의 상당량이 ZnO에 의하여 억제되고 있음을 알 수 있었으며 500 °C 이상의 반응온도에서는 염화수소가 거의 발생되지 않음을 확인할 수 있었다. 또한 Figure 6(b)와 (c)로부터 반응온도에 따른 정상별 변화 및 액상 생성물의 성분별 변화는 크지 않는 것으로 나타났다.



(a) HCl yield for gaseous products



(b) Co-combustion products yield



(c) Characteristic of liquid products

Figure 5. Characteristics of liquid products obtained from decomposition of PVC/PS = 50/50 with ZnO/Mixture = 0.5.

4. 결 론

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

(1) PVC와 PS의 혼합 연소에 대한 TG 실험으로부터 증량감소의 특성은 단순히 시료의 혼합에 따라 영향을 받음을 알 수 있었다. 또한 2단계의 분해특성을 보이는 질소분위기에서의 열분해와는 달리 3단계의 분해 특성이 나타났으며 PVC로부터의 탈염화수소 반응은 산소의 영향이 거의 없음을 확인할 수 있었다.

(2) PVC와 PS의 혼합비율 및 ZnO의 첨가량에 따른 액상 및 기상 생성물과 고상 잔류물의 생성 수율 실험으로부터 ZnO가 첨가되지 않은 경우 액상 및 기상 생성물은 단순히 PVC와 PS의 혼합비에 따라 PS의 양이 증가할수록 액상 생성물의 수율은 증가한 반면 기상 생성물의 수율은 감소하는 것으로 나타났으며 ZnO가 첨가된 경우에는 있어서는 ZnO에 의하여 액상 생성물로의 분해가 활성화됨을 확인할 수 있었다. 또한 고상 잔류물의 성분분석으로부터 ZnO가 PVC의 탈염화수소 반응에 참여하여 염소가 고상 잔류물에 고정되는 것을 확인할 수 있었다.

(3) ZnO가 첨가되지 않은 경우의 PVC와 PS의 혼합 분해반응으로부터 얻은 기상 생성물의 정량분석으로부터 염화수소를 제외한 나머지 기상 생성물의 형성에 있어서 상호 영향이 있는 것으로 나타났다.

또한 ZnO가 첨가된 경우에 있어서는 PVC와 PS 혼합물의 분해과정에 있어서 생성된 일부 수소가 ZnO의 촉매작용에 의하여 다른 기상 생성물과 함께 또 다른 탄화수소 화합물을 형성함을 알 수 있었다.

(5) ZnO가 첨가된 경우의 분해반응온도에 따른 기상별 수율분석과 기상 및 액상 생성물의 성분별 분석실험으로부터 450~550 °C의 온도에서 반응온도에 따른 영향이 크지 않음을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. L. Easterly and M. Burnham, *Biomass and Bioenergy*, **10**, 79 (1996).
2. J.-K. Woo and S.-W. Kom, *Waste Manage. Res.*, **11**, 515 (1993).
3. C.-H., Wu, C.-Y. Chang, J.-L. Hor, S.-M. Shih, L.-W. Chen, and F.-W. Chang, *Waste Manage.*, **13**, 221 (1993).
4. 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).
5. K. M. Kim, Y. S. Kim, S. U. Jeong, and S. H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 583 (2002).
6. K. R. G. Hein and J. M. Bemtgen, *Fuel Processing Technology*, **54**, 159 (1998).
7. H. Spliethoff and K. R. G. Hein, *Fuel Processing Technology*, **54**, 189 (1998).
8. G. Taralas and M. G. Kontominas, *Fuel*, **83**, 1235 (2004).
9. B.-H. Song, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 361 (2005).
10. G. Jin, H. Iwaki, N. Arai, and K. Kitagawa, *Energy*, **30**, 1192 (2005).
11. G. Piao, S. Aono, M. Kondoh, R. Yamazaki, and S. Mori, *Waste Manage.*, **20**, 443 (1998).
12. H. J. So, K. H. Kim, N. S. Roh, D. H. Shin, M. S. Yi, S. K. Lee, and T. I. Ohm, *J. Korea Soc. Waste Management*, **19**, 534 (2002).
13. M. A. Uddin and Y. Sakata, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1406 (1999).
14. H. Ukei, T. Hirose, S. Horikawa, Y. Takai, M. Taka, N. Azuma, and A. Ueno, *Catalysis Today*, **62**, 67 (2000).
15. S. C. Oh, M. U. Jung, H. T. Kim, and H. P. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 513 (2005).
16. S. J. Hong, S. C. Oh, H. P. Lee, H. T. Kim, and K. O. Yoo, *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 515 (1999).