

## CaO를 첨가한 폐PVC전선의 열적분해 특성에 관한 연구

Malesh Shah · 박 호\* · 권우택\*\* · 이해평\*\*\* · 오세천†

†공주대학교 환경공학과

\*공주대학교 기계자동차공학부

\*\*한국세라믹기술원 그린세라믹본부

\*\*\*강원대학교 소방방재학부

(2012년 5월 29일 접수 ; 2012년 6월 22일 수정 ; 2012년 6월 25일 채택)

## A Study on the Thermal Decomposition Characteristics of Waste PVC Wire Added with CaO

Malesh Shah · Ho Park\* · Woo-Teck Kwon\*\* · Hae-Pyeong Lee\*\*\* · Sea-Cheon Oh†

†*Department of Environmental Engineering, Kongju National University, 314-701, Korea*

\**Department of Mechanical Engineering, Kongju National University,*

\*\**Green Ceramics Division, KICET*

\*\*\**Department of Fire & Disaster Prevention, Kangwon National University*

(Received May 29, 2012 ; Revised June 22, 2012 ; Accepted June 25, 2012)

**요약** : 폐 PVC전선의 열적분해 특성에 관한 연구를 TGA 및 고정층 반응기를 이용하여 연구하였다. 본 연구에서는 분해온도, 공기유량 및 CaO/ PVC의 비를 실험조건으로 고려하였으며, PVC전선의 열적분해과정에서 발생하는 염화수소 및 독성가스의 제거를 위한 CaO의 첨가에 대한 효과를 검증하기 위하여 PVC 전선의 열적분해 과정에서 생성되는 기상 생성물을 GC/MS를 이용하여 분석하였다. 또한 CaO의 첨가효과를 고찰하고자 액상 생성물에 대한 GC/MS를 함께 수행하였으며, 분해온도, 공기유량 및 CaO/PVC의 비에 따른 액상, 기상 및 고상 잔류물의 수율 변화를 함께 고찰하였다. 본 연구로부터 CaO의 첨가량이 증가할수록 PVC의 열적분해 과정에서 발생하는 염화수소의 제거량이 증가함을 확인하였다.

주제어 : CaO, PVC, 전선, 열적분해.

**Abstract** : The thermal decomposition characteristic of waste PVC wires has been studied by using TGA and fixed-bed reactor. The experimental conditions of decomposition temperatures, air flow rates and weight ratio of CaO/PVC were considered in this work. To verify the effectiveness of CaO addition to remove HCl and toxic gases generated from thermal decomposition of PVC wire, the gaseous products obtained from the thermal decomposition of PVC were analyzed by GC/MS(Gas Chromatograph and Mass Spectrometry). To investigate the effect of CaO in thermal decomposition of PVC, liquid products were also analyzed by GC/MS.

†주저자 (E-mail:ohsec@kongju.ac.kr)

And the effect of decomposition temperature, air flow rate and CaO/ PVC weight ratio on the yield of liquid, gas and residue fraction have been also studied. From this work, it was found that the removal amount of HCl generated from thermal decomposition of PVC increased with increase of CaO addition.

*Keywords : CaO, PVC, Wire, Thermal decomposition.*

## 1. 서론

현대 산업에 있어서 PVC는 중요한 플라스틱 제품 가운데 하나로써 건축자재, 포장재, 전기, 자동차, 가구/사무용품, 옷, 신발류 그리고 파이프 등의 폭 넓은 분야에서 응용되고 있으며, 유리, 필름, 종이, 병, 바닥용 재료 및 전선과 같은 다양한 제품들에 사용되고 있다. 따라서 전세계적으로 PVC의 생산량은 1,000만 톤 이상으로 사용량이 증가하면서 그 발생량 또한 해마다 꾸준히 증가하는 추세에 있다. 국내의 경우 2000년대 초반까지 연 평균 12.4 %의 높은 증가율과 함께 2001년에 약 57만8천 톤의 폐 PVC가 발생한 것으로 보도된 바 있다[1-3]. 폐 플라스틱의 처리는 대부분 매립이나 소각에 의존하고 있으나 매립은 지형적인 제약으로 인하여 점차 그 한계에 도달하고 있을 뿐만 아니라 환경오염의 주원인이 되고 있기 때문에 가능한 열분해나 소각에 큰 비중을 두고 있다. 그러나 다른 폐플라스틱과 달리 PVC의 경우 PVC가 분해될 때 발생하는 염화수소에 의한 부식이나 2차 환경오염의 문제로 인하여 직접적인 소각 처리가 사실상 불가능하며 PVC전선을 비롯한 PVC성분이 함유된 제품들을 소각처리 할 때는 전처리 과정을 거쳐 염화수소를 제거한 후 소각하거나 염화수소를 흡착할 수 있는 첨가제와 함께 열처리 하는 방법 등이 활용되고 있다.

현재 이러한 문제를 해결하는 방법으로서 폐 PVC처리 공정에 다양한 촉매를 이용함으로써 발생하는 염화수소나 환경오염 물질을 감소시키는 연구가 활발하게 이루어지고 있다[4,5]. Blazso와 Jakab[6]는 Pyrolysis-Gas Chromatograph/Mass Spectrometry를 이용한 PVC의 열분해 반응에서 생성물의 특성에 대한 여러 가지 첨가물의 영향을 고찰한 연구 결과를 발표하였으며, Fenichell[7]은 첨가물로서 금속 염화물을 사용하여 PVC 열분해에 작용하는

역할과 분해 생성물의 특성을 연구한 바가 있다. 또한 Montaudou와 Puglisi[3]는 PVC로부터 배출되는 방향족 물질을 처리하는 연구를 수행하였으며, Jimenez 등[4]은 PVC로부터 배출되는 매연과 방향족 물질에 관한 생성 메커니즘을 보고하는 등 폐 PVC처리를 위한 많은 연구가 진행되고 있다[8-12].

본 연구에서는 폐 PVC 처리에 있어서 공기 분위기의 열적 분해과정으로부터 발생하는 유해물질의 제거 특성을 고찰하기 위하여 PVC가 주성분인 폐전선을 대상으로 CaO 첨가 시의 폐 PVC의 열적분해 특성에 관한 연구를 수행하였다. 이를 위하여 CaO의 첨가에 따른 폐 PVC 전선의 열적분해 과정에서 발생하는 기상 및 액상 생성물의 변화를 고찰하였으며, 반응온도, 공기의 유량 그리고 CaO 첨가량의 변화에 따른 생성물의 특성 변화와 생성물에 포함된 염화수소 및 BTX 성분의 변화를 동시에 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료

본 연구에 사용된 폐 PVC 전선 시료는 (주) 대한전선에서 제조한 제품으로 건물의 배선 공사 때 수거한 600V용 PVC 폐전선이며 적색, 청색, 흑색으로 도색된 세 가지 전선의 피복을 수거하여 사용하였다. Table 1과 2에 Fisher Coal Analyser (Model 490)를 이용한 공업분석 결과와 Elemental Analyzer (CHN-1000)를 이용한 원소분석 결과를 각각 나타내었다. Table 1의 공업분석 결과로부터 세 가지의 시료 모두 대부분 휘발성분으로 이루어져 있음을 알 수 있으나 시료의 종류에 따라 구성비에 다소 차이가 있음을 알 수 있었다.

Table 1. Proximate Analysis of Waste PVC Wire

Items	Weight fraction(%)		
	Red wire	Blue wire	Black wire
Initial moisture	0.58	1.39	1.00
Volatile matter	80.15	75.90	81.23
Fixed carbon	7.24	4.24	5.73
Ash	12.03	18.47	12.04

Table 2. Elemental Analysis of Waste PVC Wire

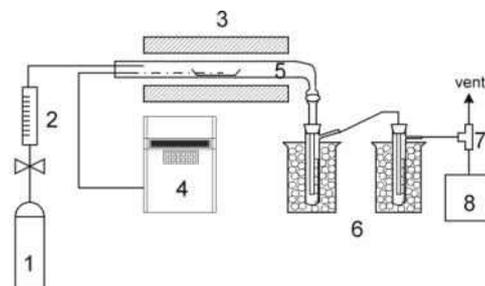
Elements	Weight fraction(%)		
	Red wire	Blue wire	Black wire
C	40.85	38.65	40.90
N	9.34	4.62	5.02
H	5.61	3.70	3.70
Cl	44.00	53.03	50.38

또한 Table 2의 원소분석 결과로부터 모든 시료에서 약 40 %의 탄소성분이 함유되어 있음을 볼 수 있으나 질소, 수소 및 염소성분의 구성비에 있어서는 다소 차이가 있음을 알 수 있다.

그러나 이는 전선의 제조에 사용된 PVC 성분 자체에 의한 것이기 보다는 초기 PVC전선의 생산에 있어서 전선의 용도에 따라 사용된 첨가제의 양에 따른 것으로 판단된다. 따라서 폐 PVC전선 처리 시 이러한 각 폐 전선을 분리하여 처리하는 것은 현실적으로 불가능하므로 본 실험에 있어서는 각 폐 PVC전선을 같은 무게비로 혼합하여 시료로 사용하였다. 본 연구에서 CaO의 시료로는 Shinyo Pure Chemicals의 순도 98 %인 시약을 사용하였으며, 진공건조기에서 700 °C의 온도로 1시간 동안 소성시킨 후 사용하였다.

## 2.2. 실험 방법

본 연구에 사용된 실험장치도를 Fig. 1에 나타내었다. 일정 시간동안 직경 32 mm, 길이 700 mm인 석영관 반응기 내부로 공기를 유입시켜 설정된 반응온도에 도달한 후 반응온도가 일정하게 유지되도록 PID제어기를 이용하여 반응기 내부온도를 제어한 후 8 ml 크기의 알루미늄 셀에 3 g정도의 시료를 담아 반응기 내부로 투입하였다. 열적분해 생성물은 열을 이용한 2개의 포집병에서 응축시켜 회수하였으며



1. Nitrogen Bomb    2. Flow meter    3. Furnace  
4. PID-controller    5. Quartz tube    6. Dry ice trap  
7. 3-way valve    8. Gas Collector

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

응축되지 않는 기상 생성물은 포집병 후단에 설치된 테프론백을 이용하여 포집하였다. 액상 생성물의 수율은 포집병에서 회수된 양으로 측정하였으며 기상 생성물의 수율은 초기 시료량에서 액상 생성물과 반응기 내부에 잔류되어 있는 고상의 잔류물을 뺀 나머지 값으로 산출하였다. 액상 생성물과 기상 생성물의 성분분석에 있어서는 GC/MS(Shimadzu GC-17A, Shimadzu QP-5000)를 이용하였다. 이때 액상 생성물의 경우 아세톤을 용매로 사용하여 분석하였으며 Table 3에 본 연구에 사용된 GC/MS의 운전조건을 나타내었다. 또한 반응조건에 따

른 생성물의 특성변화를 고찰하고자 반응온도 및 공기의 유량 그리고 CaO의 첨가량을 변화시키며 실험을 수행하였으며 이때 반응온도로는 360 °C, 500 °C 및 700 °C 그리고 공기의 유량은 50 ml/min, 100 ml/min 및 200 ml/min의 각 조건에 따른 생성물의 특성 분석을 수행하였다. 또한 탈염화수소 및 생성물의 변화에 대한 CaO 첨가의 영향을 고찰하고자 폐 PVC 전선 시료에 대한 CaO의 중량비 (CaO의 중량/PVC전선의 중량)를 0.5와 1.0으로 변화시키면서 실험을 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. TGA 분석

Fig. 2에 본 연구에 사용된 폐 PVC전선에 대한 TGA(Shimadzu TGA-50) 분석결과를 나타내었다. 일반적으로 PVC의 경우 400 °C 이전에서의 탈염화수소 반응에 의한 1차 질량감소와 이후 polyene의 분해에 의한 2차 질량감소가 일어나는 것으로 알려져 있다[13]. Fig. 2로부터 본 연구에서 또한 CaO를 첨가하지 않은 경우 360 °C 이하에서 탈염화수소 및 일부 탄소화합물의 분해에 의하여 50 %이상의 질량감소가 일어난 후 500 °C 부근에서 2차 분해가 거의 완료됨을 알 수 있다. 따라서 본 연구의 반응온도 조건으로 360 °C 및 500 °C와 700 °C를 각각 선정하여 실험을 수행하였다. 또한 CaO를 첨가한 경우 초기 300 °C부근에서 질량감소가 일어난 후 다시 질량이 증가하다 약 550 °C 부

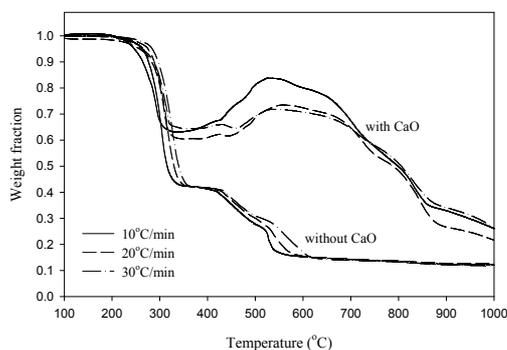


Fig. 2. TG curves of waste PVC wire at various heating rates in air atmosphere.

근부터 질량이 다시 감소함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 초기 1차 탈염화수소 반응에 의하여 생성되는 일부 탄화수소 성분 및 염화수소성분과 탄화수소 성분의 연소에 의하여 발생된 CO<sub>2</sub>가 CaO에 의하여 흡착됨에 따라 발생하는 현상으로 판단되며 이후 550~750 °C로 온도가 증가함에 따라 질량이 감소하는 이유는 흡착된 염화수소와 CO<sub>2</sub> 성분이 탈착되기 때문으로 판단된다.

#### 3.2. 생성물 수율변화

Fig. 3~5에 반응온도 및 공기의 유량과 CaO의 첨가량 등 각 반응조건의 변화에 따른 액상 및 기상 생성물과 잔류물의 수율 변화를 CaO가 첨가된 경우와 첨가되지 않은 경우를 비교하여 각각 나타내었다. CaO를 첨가한 경우의 각 성분별 대한 생성물의 수율은 첨가된 CaO에 의한 각 생성물의 상대적 수율에 있어서의 왜곡되는 문제점을 해결하기 위하여 첨가된 CaO량을 제외한 후 각 성분별 수율을 계산하여 나타내었다. Fig. 3으로부터 기상성분에 있어서 CaO를 첨가하지 않은 경우 온도에 따라 크게 증가함을 알 수 있다. 그러나 CaO를 첨가한 경우 CaO를 첨가하지 않은 경우에 비하여 기상성분의 수율이 낮음을 볼 수 있다. 이는 Fig. 2의 TGA 분석결과에서 언급한 바와 같이 CaO를 첨가한 경우 생성된 기상성분의 일정량이 CaO에 의하여 흡착되기 때문으로 판단된다. 또한 액상성분의 수율변화를 보면 CaO를 첨가하지 않은 경우 온도가 증가함에 따라 액상성분의 수율은 감소하였으며 이는 분해온도가 증가할수록 PVC의 분해가 보다 저분자량의 탄화수소 성분으로 분해되기 때문으로 판단된다. 이것은 CaO를 첨가하지 않은 경우 온도가 증가함에 따라 저분자량의 기상성분의 수율이 증가한 결과로부터 확인할 수 있다. 그러나 CaO를 첨가한 경우에 있어서는 첨가하지 않은 경우와 달리 500 °C의 반응온도까지는 액상 생성물이 증가하였으나 이후 반응온도의 증가에 따라서는 큰 변화가 없음을 볼 수 있다. 이는 첨가된 CaO에 의하여 PVC의 분해로부터 생성된 일부 저분자량의 성분이 CaO의 촉매작용에 의하여 재결합이 일어나 보다 고분자량의 액상 생성물을 형성하기 때문으로 판단된다. 또한, 고상성분의 잔류물 변화에 있어서는 CaO를 첨가한 경우 CaO를 첨가하지 않은 경우에 비하여 다

소 많이 생성됨을 볼 수 있으며, 이는 CaO에 의하여 흡착된 염화수소 성분에 의한 것으로 판단된다.

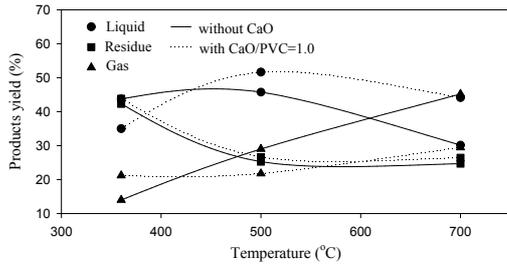


Fig. 3. Effect of decomposition temperature on the yield of liquid, gas and residue fractions(CaO/PVC=1, 100 ml/min).

Fig. 4는 공기의 유량변화에 따른 각 성분별 수율변화를 보여주고 있다. Fig. 4로부터 CaO를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우 모두 반응기에 주입되는 공기의 유량이 증가할수록 연소반응의 활성에 의하여 기상 생성물의 수율이 증가함을 볼 수 있으며 고상 성분의 잔류물은 감소함을 볼 수 있다. 또한 500 °C의 액상 성분의 경우를 제외하고 CaO를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우 유사한 경향을 나타냈으며, 이러한 500 °C에서 CaO를 첨가하지 않은 경우 액상 성분의 수율이 감소하는 현상은 기상 성분의 급격한 증가로 인한 상대적인 감소로 판단된다.

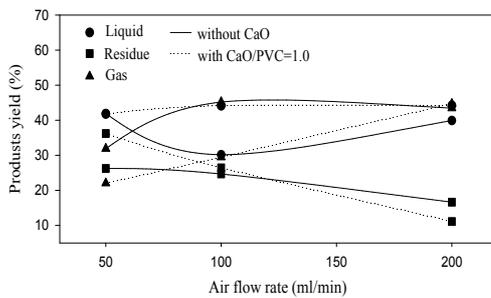


Fig. 4. Effect of air flow rate on the yield of liquid, gas and residue fractions (CaO/PVC=1, 700 °C).

Fig. 5는 700 °C의 반응온도와 100 ml/min의

공기유량에서 CaO의 첨가량 변화에 따른 각 성분의 수율변화를 나타내고 있다. Fig. 5로부터 CaO의 첨가량이 증가함에 따라 기상 생성물은 감소한 반면에 액상 생성물은 증가함을 볼 수 있다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 PVC의 분해로 인하여 생성되는 기상 성분이 CaO에 의하여 좀 더 고분자량의 액상 성분으로 재결합하기 때문으로 판단되며, CaO의 첨가량이 증가함에 따른 고상 성분의 잔류물 증가는 CaO에 의하여 염화수소 및 일부 탄화수소 성분이 흡착되기 때문으로 판단된다.

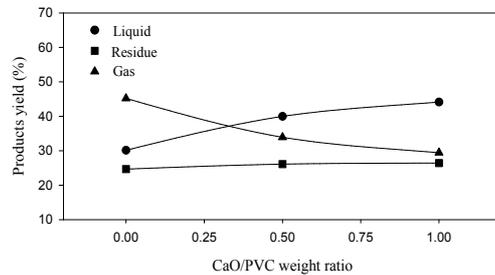


Fig. 5. Effect of CaO/PVC weight ratio on the yield of liquid, gas and residue fractions (700 °C, 100 ml/min).

### 3.3. 기상 생성물의 특성

반응온도 및 공기의 유량과 CaO의 첨가량 등 각 반응조건에 따른 기상 생성물에 있어서의 염화수소와 이산화탄소 그리고 탄화수소 성분의 변화를 Fig. 6~8에 나타내었다. Fig. 6으로부터 반응온도가 증가함에 따라 CaO를 첨가하지 않은 경우 염화수소의 발생량이 크게 감소함을 볼 수 있다. 이는 반응온도에 따라 염화수소 발생량의 절대량 감소에 의한 것이기 보다는, 온도의 증가에 따른 탄화수소 성분의 변화특성으로부터 볼 수 있듯이 반응온도가 증가함에 따라 PVC의 분해율 증가로 인한 탄화수소의 발생량이 증가하여 이에 따른 상대적인 감소에 의한 것으로 판단된다. 또한 CaO를 첨가한 경우 500 °C 이후에 탄화수소의 발생량은 크게 증가하지 않았으며, 특히 가스 생성물에 있어서 염화수소가 거의 발생하지 않음을 볼 수 있다. 이는 첨가된 CaO에 의하여 발생된 염화수가 흡착되었기 때문으로 판단되며, CaO를 첨가한 경우 첨가하지 않은 경우에 비하여 이산화탄소의 성분이 증가한 이유는 CaO에 의하

여 염화수소 성분이 흡착됨에 따라 기상 성분에서 상대적으로 이산화탄소의 성분이 증가하기 때문으로 판단된다.

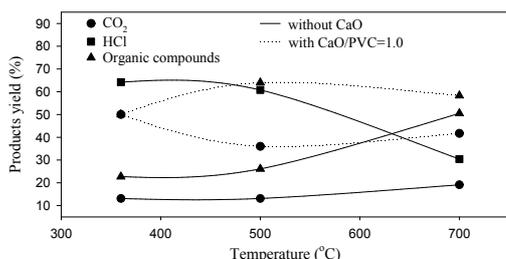


Fig. 6. Effect of decomposition temperature on gaseous products (CaO/PVC=1, 100 ml/min).

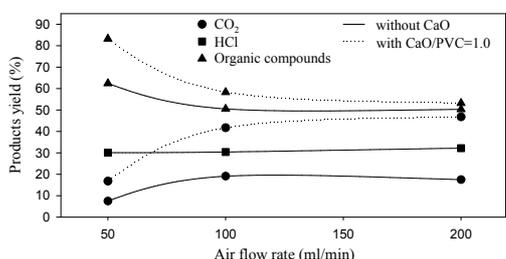


Fig. 7. Effect of air flow rate on gaseous products (CaO/PVC=1, 700 °C).

Fig. 7은 공기의 주입량 변화에 따른 기상 생성물에 있어서의 염화수소와 이산화탄소 그리고 탄화수소 성분의 변화를 보여주고 있다. Fig. 7로부터 CaO를 첨가하지 않은 경우 공기의 주입량이 증가하여도 염화수소의 성분 변화는 거의 변화가 없었으나 CaO를 첨가한 경우에 있어서는 염화수소가 거의 발생하지 않았다. 이산화탄소의 경우에 있어서는 CaO를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우 모두 공기의 주입량 증가에 따른 연소특성에 의하여 이산화탄소의 성분이 증가함을 확인할 수 있었다. 또한 이산화탄소와 탄화수소의 발생특성은 CaO를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우 모두 공기의 유량변화에 따라 발생특성 변화는 유사한 경향을 나타냈으나 성분의 함량에 있어서는 CaO를 첨가한 경우의 이산화탄소 및 탄화수소의 성분이 CaO를 첨가하지 않은 경우에 비하여 높게 나타났으며, 이는 절대량 증가로 인한 현상이기

보다는 CaO를 첨가한 경우 CaO에 의한 염화수소의 흡착으로 발생가스에 염화수소 성분이 함유되어 있지 않아 상대적으로 이산화탄소와 탄화수소 성분의 함량이 높게 나타난 것으로 판단된다. 또한 CaO의 첨가량 변화에 따른 기상 생성물의 성분변화를 나타낸 Fig. 8로부터 CaO/PVC=0.5 이상부터 염화수소는 거의 발생되지 않음을 확인할 수 있었으며, 또한 염화수소의 발생량 감소로 인하여 기상 성분에서 이산화탄소와 탄화수소 성분이 상대적으로 증가함을 볼 수 있었다.

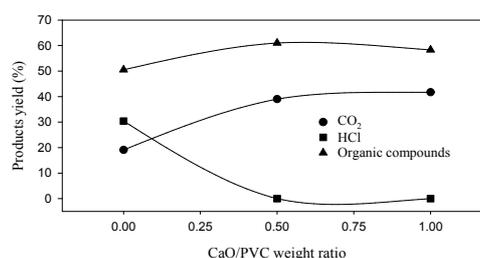


Fig. 8. Effect of CaO/PVC weight ratio on gaseous products (700 °C, 100 ml/min).

Table 4에는 100 ml/min의 공기 유량에서 반응온도 및 CaO의 첨가에 따른 기상 생성물의 GC/MS 분석결과를 나타내었다. Table 4로부터 반응온도가 증가함에 따라 탄화수소 생성물의 종류가 증가함을 볼 수 있으며, 불포화 탄화수소의 생성물 또한 증가함을 볼 수 있다. 이는 반응온도가 증가함에 따라 PVC의 열적분해가 보다 활발히 진행되기 때문으로 판단된다. 염화수소 발생량의 경우 700 °C의 반응온도에서 급격히 감소하는 것으로 나타났으나, 이는 앞에서 언급한 바와 같이 염화수소 발생량의 절대량 감소로 인한 현상이기 보다는 반응온도의 증가에 따른 탄화수소 생성물의 증가로 인하여 염화수소의 성분이 상대적으로 감소하였기 때문으로 판단된다. 또한 Table 4로부터 CaO/PVC=1.0으로 CaO를 첨가한 경우 기상 생성물에 있어서 염화수소 성분이 검출되지 않음을 볼 수 있다. 이로부터 PVC의 분해과정에서 생성된 염화수소 성분이 CaO에 의하여 흡착됨을 확인할 수 있었으며, 따라서 PVC의 열적처리 시 CaO를 첨가할 경우 기상 생성물에 있어서 염화수소 성분을 효과적으로 제거할 수 있

Table 4. Quantitative Analysis for Gaseous Products with Various Temperatures at Air Flow Rate of 100 ml/min

Materials	360 °C		500 °C		700 °C	
	CaO/PVC =0.0	CaO/PVC =1.0	CaO/PVC =0.0	CaO/PVC =1.0	CaO/PVC =0.0	CaO/PVC =1.0
Hydrogen cyanide	-	-	3.7	-	-	-
Ethane	-	3.2	4.0	18.0	7.9	9.8
Ethene	0.7	3.3	-	7.9	5.9	-
Acetylene	-	-	-	-	-	16.2
Ethanamine	4.3	6.1	8.3	4.9	7.7	7.2
Propane	-	-	2.3	7.5	8.0	1.3
Propene	-	-	2.3	14.4	16.3	16.6
2-hydroxy propane nitrile	1.9	6.6	0.2	0.3	-	-
2-nitropropane	-	7.8	-	-	-	-
Butene	-	-	-	-	1.2	3.0
Butyne	-	-	-	-	1.2	0.6
2-hydroxy-2-methyl-propanitrile	-	4.9	0.3	-	0.4	-
Carbon dioxide	13.1	50.0	13.1	36.0	19.1	41.7
HCl	64.2	-	60.8	-	30.4	-
Others	15.8	18.1	5.0	11.0	1.9	3.6

Table 5. Quantitative Analysis for Gaseous Products with Various air Flow Rates at Temperature of 700 °C

Materials	50 ml/min		100 ml/min		200 ml/min	
	CaO/PVC =0.0	CaO/PVC =1.0	CaO/PVC =0.0	CaO/PVC =1.0	CaO/PVC =0.0	CaO/PVC =1.0
Hydrogen cyanide	-	-	-	-	6.9	-
Ethane	6.3	9.4	7.9	9.8	-	11.1
Ethene	6.2	12.1	5.9	-	-	12.4
Acetylene	0.2	-	-	16.2	9.2	-
Ethanamine	9.3	9.2	7.7	7.2	6.3	9.7
Propane	4.3	3.4	8.0	1.3	6.1	2.5
Propene	9.2	15.4	16.3	16.6	13.1	11.6
Butene	3.7	13.7	1.2	3.0	1.9	-
Butyne	1.5	3.0	1.2	0.6	0.4	0.3
2-hydroxy-2-methyl-propanitrile	-	1.8	0.4	-	-	-
Carbon dioxide	7.5	16.8	19.1	41.7	17.5	46.8
HCl	30.1	-	30.4	-	32.2	-
Others	21.7	15.2	1.9	3.6	6.4	5.6

음을 확인할 수 있었다. 또한 CaO를 첨가하지 않은 경우 반응온도 500 °C와 같이 일부 조건에서 시안화수소가 발생하는 것을 확인하였으나 CaO를 첨가한 경우 시안화수소가 전혀 발생되지 않는 것으로 보아 첨가된 CaO에 의하여 시안화수소 또한 제거될 수 있음을 확인하였다.

Table 5에는 700 °C의 반응온도에서 공기의 유량변화별 기상 생성물의 GC/MS 분석결과를 나타내었다. Table 5로부터 공기의 유량증가에 따른 가장 큰 변화는 이산화탄소 성분의 증가로 이는 공기의 유량이 증가함에 따라 탄화수소 성분의 연소반응이 증가하기 때문으로 판단되며, CaO를 첨가한 경우, 첨가하지 않은 경우에 비하여 이산화탄소의 성분이 크게 나타나는 원인은 CaO의 첨가에 따른 연소반응의 활성이기 보다는 CaO에 의한 염화수소의 흡착으로 인하여 기상 생성물에 있어서 이산화탄소의 성분이 상대적으로 증가하였기 때문으로 판단된다. 또한 Table 4에서와 같이 일부 조건에서 CaO를 첨가하지 않은 경우 시안화수소가 발생됨을 볼 수 있으나 CaO를 첨가한 경우 시안화수소가 전혀 발생되지 않음을 확인할 수 있다.

### 3.4. 액상 생성물의 특성

반응온도 및 공기의 유량과 CaO의 첨가량 등 각 반응조건에 따른 액상 생성물의 성분변화를 Fig. 9~11에 나타내었다. Fig. 9로부터 BTX성분의 경우 온도가 증가함에 따라 다소 증가하는 경향을 나타냈으며, 이는 Hong 등 [13]의 실험결과에서도 나타난 바와 같이 분해된 탄화수소 성분이 온도가 증가함에 따라 다시 방향족 화합물로 재결합하기 때문으로 판단되며, 또한 CaO를 첨가한 경우 첨가하지 않은 경우에 비하여 높게 나타난 것은 분해된 탄화수소 성분이 온도가 증가함에 따라 다시 방향족 화합물로 재결합하는 과정에서 첨가된 CaO가 촉매로 작용하기 때문으로 판단된다. 또한 C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>와 C<sub>10</sub>의 액상 성분의 변화에 있어서는 CaO를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우 서로 다른 경향을 나타냈으며, 따라서 PVC의 열적분해로부터 생성되는 액상 성분의 경우에 있어서 CaO의 영향이 있음을 확인할 수 있었다.

공기의 유량변화에 따른 액상 생성물의 변화를 나타낸 Fig. 10으로부터 공기의 유량이 증가할수록 연소반응의 활성에 의하여 BTX성분이

감소함을 볼 수 있으며 CaO를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 BTX성분의 특성변화에 있어서는 Fig. 9에서와 같이 CaO를 첨가한 경우 보다 많은 BTX성분이 나타남을 확인할 수 있었다. 또한 C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>와 C<sub>10</sub>의 액상 성분의 변화에 있어서는 Fig. 9의 반응온도의 변화와는 달리 CaO를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우 거의 유사한 경향을 나타냈으며, 이는 분해된 탄화수소의 재결합 반응에 있어서 반응온도의 경우 매우 중요한 반응조건으로 작용하는 반면에 공기의 유량조건 변화는 탄화수소의 재결합 반응보다는 연소반응의 활성여부에 더욱 큰 영향을 미치기 때문으로 판단된다. 또한 CaO의 첨가량 변화에 따른 액상 생성물의 성분변화를 나타낸 Fig. 11로부터 CaO의 첨가량이 증가할수록 액상 생성물에 있어서 BTX의 함량이 증가함을 볼 수 있다. 따라서 앞에서 언급한 바와 같이 분해된 탄화수소 성분이 다시 방향족 화합물로 재결합하는 과정에서 있어서 첨가된 CaO의 영향을 확인할 수 있었다.

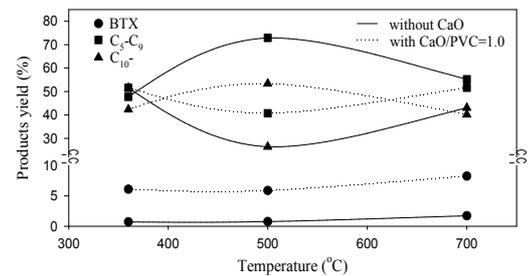


Fig. 9. Effect of decomposition temperature on liquid products (CaO/PVC=1, 100 ml/min).

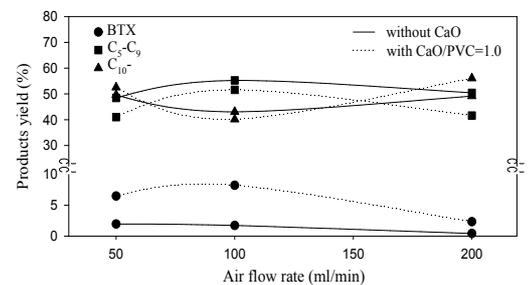


Fig. 10. Effect of air flow rate on liquid products (CaO/PVC=1, 700 °C).

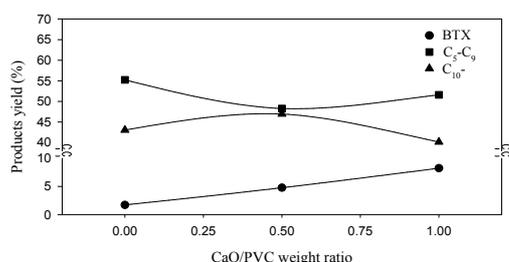


Fig. 11. Effect of CaO/PVC weight ratio on liquid products(700 °C, 100 ml/min).

#### 4. 결론

폐PVC 전선에 대하여 반응온도 및 공기 유량과 CaO의 첨가량 변화에 따른 열적분해 특성 등을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 생성물의 수율변화 특성분석으로부터 생성된 기상성분의 일정량이 CaO에 의하여 흡착되어 CaO를 첨가한 경우, CaO를 첨가하지 않은 경우에 비하여 기상성분의 수율이 낮음을 확인할 수 있었다. 또한 공기의 유량이 증가할수록 연소반응의 활성에 의하여 기상 생성물의 수율이 증가함을 볼 수 있었으며, 고상성분의 잔류물은 감소함을 볼 수 있었다. CaO의 첨가량이 증가함에 따라서는 염화수소 및 일부 탄화수소 성분은 CaO에 의한 흡착으로 인하여 고상 성분의 잔류물이 증가함을 확인할 수 있었다.
2. 반응조건에 따른 기상 생성물에 있어서의 주요 성분변화를 고찰한 실험결과로부터 CaO를 첨가한 경우, 첨가된 CaO에 의한 염화수소의 흡착으로 인하여 가스 생성물에 있어서 염화수소가 거의 발생하지 않음을 볼 수 있었다. PVC의 열적처리 시 CaO를 첨가할 경우 기상 생성물에 있어서 염화수소 성분을 효과적으로 제거할 수 있음을 확인하였다. 또한, 반응온도가 증가함에 따라 탄화수소 생성물의 종류가 증가함을 볼 수 있었으며, 불포화 탄화수소 생성물이 증가함을 볼 수 있었다.
3. 반응조건에 따른 액상 생성물의 성분변화에 대한 실험결과로부터 분해된 탄화수소 성분이 온도가 증가함에 따라 다시 방향족 화합물로 재결합하여 BTX성분이 증가하는 경향을 나타냈다.

을 나타냈다. CaO를 첨가한 경우, CaO의 촉매작용으로 인하여 BTX성분이 CaO를 첨가하지 않은 경우에 비하여 높게 나타났다. 공기의 유량변화 따른 액상 생성물의 변화에 있어서는 공기의 유량이 증가할수록 연소반응의 활성에 의하여 BTX성분이 감소함을 확인할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. H. T. Kim, B. S. Song, C. H. Park, and Y. H. Park, "A study on The Generation and The New Technologies for The Recycling of The Commingled Plastics Wastes", Korea resource & Reutilization Corporation Reports, 27, Korea (1996).
2. M. S. Kim, H. P. Lee, H. T. Kim, K. O. Yoo, S. C. Oh, H. E. Ryu, W. T. Kwon, and B. H. Lee, A Study on the Pyrolysis and Combustion Characteristics of Waste Wire, *J. Korea Solid Wastes Engineering Society*, **17**(6), 721 (2000).
3. G. Montaudo and C. Puglisi, Evolution of Aromatics in The Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride): A Mechanistic Study, *Polymer Degradation and Stability*, **33**(2), 229 (1991).
4. A. Jimenez, J. Lopez, J. Vilaplana, and H. J. Dussel, Thermal Degradation of Plasticsols. Effect of Some Additives on The Evolution of Gaseous Products, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **40**, 203 (1997).
5. Y. S. Ghim, S. H. Cho, and J. E. Son, Product Recovery from Plastics Pyrolysis: II. Pyrolysis of PVC), *HWAHAK KONGHAK*, **30**(4), 393 (1992).
6. M. Blazso and E. Jakab, Effect of Metals, Metal Oxides, and Carboxylates on The Thermal Decomposition Processes of Poly(vinyl chloride), *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **49**(1), 125 (1999).
7. S. Fenichell, "Plastic: The making of a Synthetic Century", ed. S. Fenichell, **1**, 11, HarperCollins Publishers, New York (1996).

8. R. R. Stomberg, S. Straus, and B. G. Achhammer, Thermal Decomposition of Poly(vinyl chloride), *J. Polym. Sci.*, **35**(129), 355 (1959).
9. B. B. Troitskii, L. S. Troitskaya, V. N. Myakov, and A. F. Lepaev, Mechanism of Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride), *J. Polym. Sci., Symposium* No. 42, 1347 (1973).
10. G. Palma and M. Carezza, Degradation of Poly(vinyl chloride) I. Kinetics of Thermal and Reaction Temperatures, *J. App. Polym. Sci.*, **14**(7), 1737 (1970).
11. J. W. Choi, Pyrolysis Technology of Waste Plastics, *LG Polymer Technology*, **36**, 39 (1996).
12. M. C. Gupta and S. G. Viswanath, Role of Metal Oxides in the Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**(7), 2707 (1998).
13. S. J. Hong, S. C. Oh, H. P. Lee, H. T. Kim, and K. O. Yoo, A Study on the Pyrolysis Characteristics of Poly(vinyl chloride), *HWAHAK KONGHAK*, **37**(4), 515 (1999).