

PVC를 이용한 산성 관능기를 갖는 탄소 제조

한기수* · 정성은 · 정인재

한국과학기술원 화학공학과

*선경화학 주식회사

(1984년 12월 19일 접수, 1985년 3월 22일 채택)

Preparation of the Carbon with Acidic Functional Group from Poly-vinyl chloride

Ki Soo Han*, Seong Eun Cheong, In Jae Chung

*Department of Chemical Engineering Korea Advanced Institute
of Science and Technology Seoul, Korea*

**Sunkyung Chemical Limited*

(Received 19 December 1984; accepted 22 March 1985)

요 약

PVC로 부터 활성탄을 얻는데는 탈염화수소단계와 고온에서 활성화시켜 비표면적을 크게하는 단계로 구성된다. 후자의 단계에는 많은 에너지가 필요하고 수율도 낮으므로 본 연구에서는 이 단계를 거치지 않고 PVC를 탈염화수소시켜 얻은 char에 산성관능기를 부착시켜 이용해 보고자 하였다.

PVC를 탈염화수소 시키는 두가지 방법, 직접 열을 가하는 열분해 방법과 가성소다 용액을 이용하는 방법을 비교해 보았다. 전자의 방법이 후자의 방법보다 방향족 구조를 더 많이 갖긴 했으나, 어느 방법을 이용하든 PVC에서 얻어진 char는 기본적으로 polyene구조를 가졌다. 가성소다 용액을 이용한 탈염화수소 반응은 2차반응이었으며, 이 반응의 활성화 에너지는 21.8 Kcal/mole 이었다.

탈염화수소된 PVC의 char를 질산으로 표면처리할 때 질산농도 3-7 N에서는 3-4 m-equiv-alent $\text{HNO}_3/\text{g-char}$ 의 질산이 흡착되었다. 이 질산처리된 char의 비표면적은 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 넘지 않았으나, 납이온에 대한 흡착력은 질산처리된 비표면적이 큰 활성탄 못지않게 좋은 흡착력을 보였다.

Abstract — In the production of activated carbon from PVC, there may be two stage process : the first stage is the dehydrochlorination of PVC to obtain char rich in carbon and the second is the activation of char at high temperature to obtain high surface area. The latter process requires high energy consumption and the yield is very low. Therefore, instead of this process, the method to attach acidic functional groups on the surface of the char was used.

Compared were two methods of dehydrochlorination of PVC : thermal decomposition by heating PVC

directly and dehydrochlorination by using sodium hydroxide solution. While the former method gave more aromatic structures to the char than the latter, the char obtained by either method had basically polyene structures. Dehydrochlorination by using NaOH solution showed second order reaction and the activation energy of 21.8 Kcal/mole.

The PVC char was oxidated with HNO_3 solution of 3N - 7N concentrations and showed the ion exchange capacity of 3-4 m-equivalent $\text{HNO}_3/\text{g-char}$. Although the surface area of the char was not over $8 \text{ m}^2/\text{g-char}$, its adsorption capacity of lead ion was nearly the same as that of activated carbon with large surface area treated with HNO_3 solution.

1. 서 론

활성탄은 비교적 값이 저렴하고 높은 흡착력을 가지고 있기 때문에 많은 연구가 되고 있다. 이 높은 흡착력은 주로 활성탄의 넓은 비표면적에 기인한다. 그러나 흡착력은 표면적에만 달려있는 것이 아니라 표면의 성질에도 좌우된다. Studebaker[1], Donnet[2], Puri[3] 및 Boehm[4] 등은 carbon black의 촉매반응에서 표면관능기(surface functional group)에 관해 연구했는데 이들 연구결과로 carbon black의 물성은 주로 표면의 성질에 관계되고 그 중에서도 관능기에 관련된다는 것이 밝혀졌다.

PVC에서 활성탄을 제조하려면 PVC를 열이나 염기에 의해서 탈염화수소(dehydrochlorination)를 하고(이를 char라 함) 이 char를 800°C 이상에서 활성화단계를 거쳐 비표면적이 큰 활성탄을 만든다. 그러나 활성탄을 만드는 과정에서의 에너지 소모량이라든가 또 활성탄의 수율등이 좋지 않으므로 char의 표면에 관능기를 입혀 표면에 관능기를 만드는 것도 흥미있는 일이다.

탄화(carbonization)는 탄소이외의 성분을 제거하여 탄소의 함량을 높이는 단계이며, PVC에서는 탈염화수소(dehydrochlorination) 단계가 되며 열에 의한 분해[9]는 반응차수 1.5, 활성화 에너지는 32.7 Kcal/mol 로 알려져 있으며 여기서는 염기에 의한 방법에서 그 값을 찾아볼 것이다.

탈염화수소된 PVC char를 활성화시켜 비표면적을 증가시키는데는 위에서 언급한 바와같이 에너지 소모량이 많고 또 활성탄의 수율도 그리 크지 않다. 따라서 본 연구에서는 char에 산성 관능기를 흡착시켜 관능기에 크게 영향을 받는 중금속 흡착에 이용해보려고 한다. 실제 응용의 예는 활성탄에 HNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 등으로 산화시켜 산성 관능기를 생기게 하여 암모니아 흡착[5], Phenol 흡착[6] 및 저압에

서 수증기 흡착[7] 등이 있다. 암모니아 흡착의 경우 표면이 염기성인 활성탄은 거의 흡착력이 없는 반면 산성 관능기를 갖는 활성탄은 산성 관능기에 비례하는 흡착력을 보였다. 따라서 본질적으로 염기성인 중금속도 산성 관능기를 갖는 활성탄에 잘 흡착될 것으로 예상할 수 있다. 따라서 본 연구는 PVC로 부터 제조한 char에 질산으로 활성화시켜 산성관능기를 흡착시킨 후 중금속(lead ion)에의 흡착능력을 보고자 한다.

2. 이 론

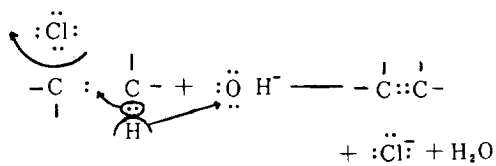
2-1. 열에 의한 PVC의 탈염화수소

PVC의 열분해기구(mechanism)에 대해 살펴보면 다음과 같다[8]. PVC제조과정(polymerization)에서 생긴 촉매의 잔재에서 나온 자유 radical이 메틸기의 수소(methylene hydrogen)를 공격하여 불안정한 radical화합물이 생성되어 이 radical화합물은 스스로 염소 radical를 방출시켜 안정화된다. 다시 방출된 이 염소 radical은 다른 메틸기의 수소를 공격하여 염화수소를 발생시키고 다시 불안정해진 radical화합물은 염소 radical를 방출시키면서 안정화된다. 이와같은 과정이 반복되면서 PVC 사슬내에는 많은 공액이중결합(conjugated double bond)이 형성되어 polyene구조를 가지나 더 온도를 높임으로서 이 chain은 다시 분열하여 일부는 방향족 화합물을 형성하여 기체상태로 방출되고 그 나머지가 열에 안정한 육각형태(Hexagon type)를 형성한다.

2-2. 염기에 의한 PVC 탈염화수소

PVC에서 char를 얻기 위하여 탈염화수소를 촉진시킬 필요가 있다. 이렇게 되면 낮은 온도에서도 char를 얻을 수 있는데 이를 위하여 강염기를 사용한다. 그 이유는 염화수소는 산(친 전자성 시약)

에 해당되므로 이것을 제거하기 위하여 염기성(친핵성 시약)이 유용하기 때문이다. 아래 반응기구에서 보듯이 수산화이온의 역할은 수소이온을 탄소로부터 끌어내는데 있으며 이와 동시에 염소 이온이 이탈하여 2 중결합이 생긴다. Free radical 반응과는 대조적으로 C-H, C-Cl 결합의 단절이 비 대칭적으로 일어난다.



즉 수소는 2 개의 결합 전자를 탄소에 양도하고, 염소는 2 개의 결합 전자를 보유한다. 수소가 이탈됨으로써 남게 된 두 전자는 이중결합의 형성에 이용된다.

3. 실험

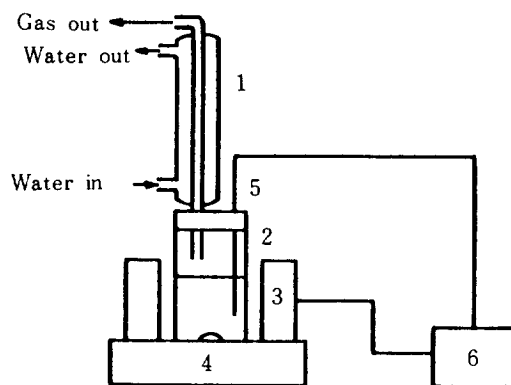
3 - 1. 실험물질

PVC분말은 한국 plastic공업주식회사 제품으로 중합도 1,000인 것을 사용하였다. 열에 의한 탈염화수소 실험은 PVC분말을 Tetrahydrofuran에 용해시켜 12시간 교반 후 0.5mm두께의 film으로 만들어 70℃ oven에서 1주일 건조한 후 다시 3일간 감압 건조시켜 사용하였다[9]. 가성소다에 의한 탈염화수소 실험은 PVC분말을 그대로 이용하였고 NaOH는 관동화학주식회사(일본) 제품, 순도 95%인 것을 사용하여 2.5, 5, 10, 20N용액을 만들어 실험하였다.

탈염화수소가 끝난 PVC탄과 제일 탄소사의 활성탄으로 관능기 부착 실험을 하였다. 이때 사용된 질산은 화공순약 공업주식회사 제품 함량 70%인 것을 사용하여 1, 3, 5, 7N용액을 만들어 실험하였다.

3-2. 열에 의한 PVC의 탈염화수소

시료를 넣은 석영관을 전기로에 넣고 입구와 출구를 tube로 연결한 후 밸브를 열어 1200cc/min의 유량으로 질소를 유입한다. 전기로를 10℃/min의 승온속도로 상온에서 원하는 온도까지 가열하여 스



1. Condenser 4. Magnetic Stirrer
2. 2 inch PYREX Reactor 5. Thermocouple
3. Heating Block 6. Temperature Controller

Fig. 1. Apparatus for dehydrochlorination of PVC with NaOH solution.

정온도에서 시료를 한시간 동안 가열하였다[9].

3-3. 가성소다에 의한 PVC 탈염화수소

가성소다 용액을 이용하여 PVC를 저온(100℃, 120℃, 140℃)에서 탈염화수소 반응을 시키는 실험을 Fig. 1의 장치를 이용하여 행하였다. 10N과 20N의 가성소다 용액 100ml에 PVC 15.63g을 넣어 PVC 2.5moles/l용액을 만든다. 잘 교반하여 원하는 온도까지 빠른 시간내에 상승시킨 후 반응시킨다. 반응물을 여과한 후 저농도의 HCl로 대략 세척한다. 다시 세척액이 중성이 될때까지 세척한 후 반응물을 oven에서 100℃로 두시간 건조시킨 후 무게를 재서 탈염화수소가 된 정도를 계산한다.

200~275°C 고온에서는 Parr 사용량 7 l 인 고압 반응기에서 2.5~5 N의 가성소다 용액으로 실험하였다. 반응기를 보호하기 위하여 반응기속에 2000 ml PYREX 비이커를 넣고 다시 반응물이 든 600ml 비이커를 넣는다. 물의 증발을 막기 위하여 250°C 인, 경우 200 psig, 225°C 이상의 온도에서는 300 psig 까지 질소를 가압한다. 원하는 온도까지 한시간 정도에 걸쳐 천천히 상승시킨 후 그 온도를 유지하면서 반응시킨다. 시료를 앞에서와 같은 방법으로 측정하여 탈염화수소된 정도를 알아냈다.

3-4. 산성 관능기 부착과 관능기 농도의 조사

PVC 탄과 제일탄소사제품 활성탄 1-1.5g을 1g당 소정 농도의 질산 100ml를 넣고 일정시간 반응시킨 후 채취한 시료 0.5-1.0g을 1g당 100ml의 0.1N NaOH 용액을 넣고 질소로 충전한 후 상온에서 2시간 교반하였다. 반응 후 남아있는 NaOH 양을 0.1N HCl로 역적정하여 활성탄내의 산성기의 양을 구하였다.

3-5. 적외선 흡수 분석

시료를 KBr (Kalium bromide) 에 균일하게 혼합한 후 가압하여 직경 1cm인 disk로 만들어 Perkin Elmer사 238 적외선 분광기(infrared spectrophotometer)를 사용하여 시료의 관능기를 조사하였다.

3-6. 비표면적 측정

PVC 탄인 경우 120°C, 활성탄인 경우 200°C에서 대략 건조시킨 후 BET 장치에 시료를 넣고 120°C에서 진공을 걸러 기체를 탈착시켰다. 10^{-5} torr로 떨어지면 질소가스를 이용하여 77°K에서 실험하였다. 이때 dead volume은 헬륨가스를 사용하였다.

3-7. 흡착실험

PbSO₄ 0.07g을 정확히 잰 후 2000 ml 증류수에 넣고 24시간 교반하였다. 이렇게 얻어진 35 ppm PbSO₄ 용액 100ml에 흡착시료 0.4g을 넣고 12시간 교반하였다. 교반 후 원심분리하여 윗층액을 분리하여 원자흡수 분광법(atomic absorption spectroscopy)으로 분석하였다. 이때 5, 10, 15 및 20ppm의 PbSO₄ 용액으로 얻은 Calibration curve를 이용하였다.

4. 결과 및 토론

4-1. 적외선 분광기에 의한 PVC의 열분해 검토

300°C, 350°C, 400°C에서 PVC를 열분해에 의해 탈염화수소하여 얻은 char의 적외선 분광기를 사용하여 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 온도가 상승함에 따라 3500cm⁻¹ 근방과 2970cm⁻¹, 970cm⁻¹ 근방의 peak가 점차로 감소함을 알 수 있는데 이는 polyene 구조가 점점 감소함을 나타내고 반대로 1600cm⁻¹, 810cm⁻¹ 근방에서는 흡수가 증가하는 것으로

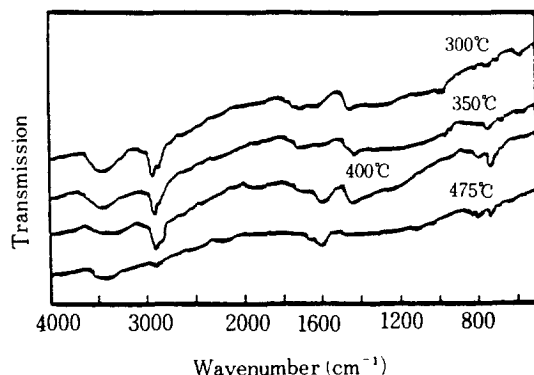


Fig. 2. I. R. transmission of PVC char obtained by thermal decomposition at various temperatures.

보아 이는 방향족이 점차로 증가하고 있음을 나타낸다. 그리고 300°C와 350°C에서는 610cm⁻¹ 근방에서 peak가 있는 것으로 보아 C-Cl의 존재를 알 수 있으며 온도가 올라감에 따라 완전히 peak가 사라진다. 475°C의 경우를 보면 3500cm⁻¹, 2970cm⁻¹, 1450cm⁻¹, 970cm⁻¹의 지방족 흡수는 거의 소멸되고, 방향족 흡수가 상대적으로 증가함을 알 수 있는데, 그 이유는 온도가 상승함에 따라 완화가 활발히 일어나고 지방족은 분열하여 방출되고 열에 안정한 방향족이 주체가 되기 때문이다.

4-2. 적외선 분광기에 의한 NaOH를 이용한 탈염화수소 검토

225°C, 250°C, 275°C에서 PVC를 NaOH 용액으로 탈염화수소 시켜 얻은 char를 적외선 분광기로

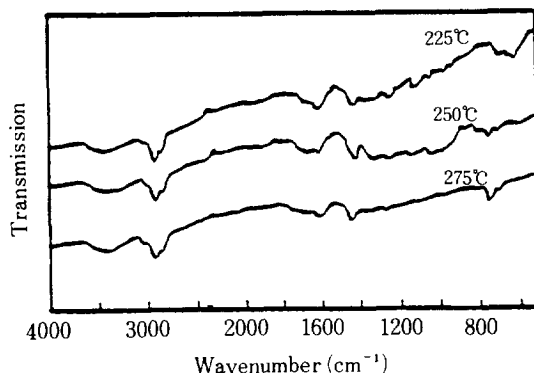


Fig. 3. I. R. transmission of PVC char obtained by NaOH solution at various temperatures.

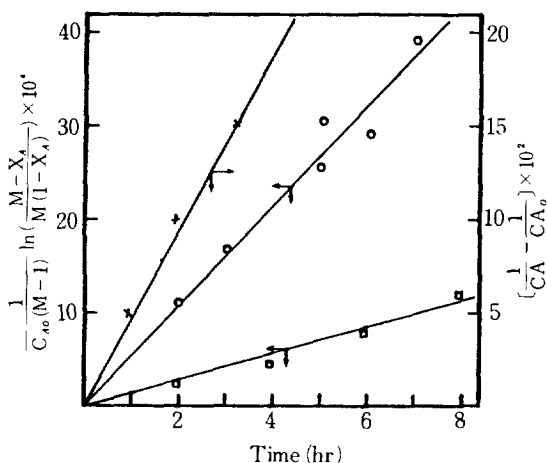


Fig. 4. Rate of dehydrochlorination of PVC with NaOH solution at various temperatures; \square : 100°C, \circ : 120°C, \times : 200°C.

분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 결과는 열에 의해 얻은 char의 경우와 비슷한 양상을 나타냄을 알 수 있다. 다만 2970cm^{-1} , 1450cm^{-1} 에서의 지방족 흡수가 275°C 에서도 남아있는 것으로 보아 475°C 에서 열분해에 의해 탈염화수소한 PVC char 보다는 polyene 이 주체임을 알 수 있다.

4-3. NaOH에 의한 PVC의 탈염화수소

PVC를 기상에서 열분해할 경우 시료의 팽창, 염 침등의 현상이 일어나 해석에 어려운 점이 있으나 액상에서의 반응은 이러한 현상을 볼 수 없다. 수산화이온이 비닐기에 있는 수소와 충돌하여 수소이온을 탄소로부터 끌어낸다고 생각되므로 충돌하는 빈도가 반응속도에 영향을 미칠것이 확실시 되므로 반응물들의 농도에 반응속도는 비례할 것이다. 열분해 반응에서 [9] 반응차수가 1.5 차이므로 염기에 의해 촉진 반응이 일어날 것이 예상되어 각각의 농도에 비례하는 2차반응이라 가정해 본다.

그러면 속도식은

$$-r_A = K C_A C_B$$

이고, 위 식을 풀면

$$\frac{1}{C_{A0}(M-1)} \ln \left(\frac{M-X_A}{M(1-X_A)} \right) = Kt \quad (M \neq 1)$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = Kt \quad (M = 1)$$

이 얻어진다.

반응온도 100°C , 120°C , 200°C , 225°C 에서 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보면 $\frac{1}{C_{A0}(M-1)} \ln \left(\frac{M-X_A}{M(1-X_A)} \right)$ 와 t 에 관해서 나타내었는데 그 결과는 직선 관계를 나타낸다. Fig. 4에서 100°C 에서와 120°C 에서의 결과를 보면 온도에 민감하게 속도 상수(K) 값이 변한다는 것도 알 수 있다. 온도 200°C 에서의 결과에서도 역시 직선관계를 보였으며, 속도상수는 100°C 에서 보다 거의 100이상의 증가를 보였다. 다른 온도에서도 마찬가지로 결과를 얻을 수 있다. 따라서 2차 반응이라는 가정은 타당하다고 할 수 있다.

이것을 근거로 활성화 에너지를 계산할 수 있는데 각 온도에서의 기울기는 속도상수 K가 되므로 $K = K_0 \exp(-E/RT)$ 의 식에서 $\ln K$ 와 $1/T$ 를 도시하면 기울기로 부터 활성화에너지(E)를 계산할 수 있다. 결과는

$$K = 7.09 \times 10^4 \exp(-21,800/RT)$$

가 얻어진다. 이는 PVC를 질소 분위기하에서 열분해시켰을 때 [9]의 반응 차수가 1.5, 활성화에너지가 32.7Kcal/mol 보다 NaOH에 의한 분해반응이 반응차수는 높아졌고 활성화에너지도 훨씬 낮아졌음을 나타낸다. 따라서 NaOH는 PVC의 탈염화수소를 촉진한다고 할 수 있었다. 결과는 Fig. 5에

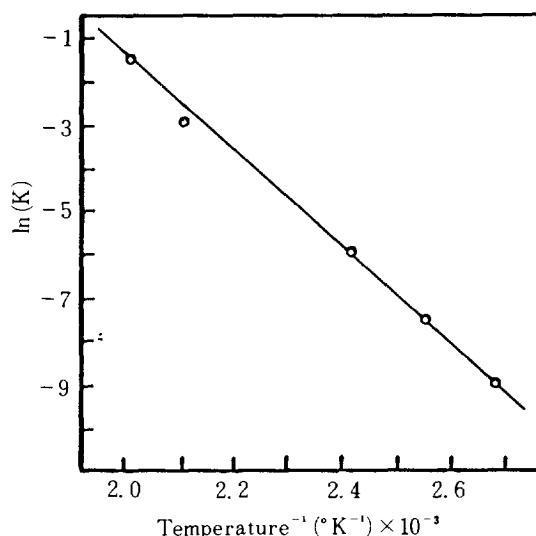


Fig. 5. Semi-logarithmic plot of reaction rate constant vs. inverse of temperature.

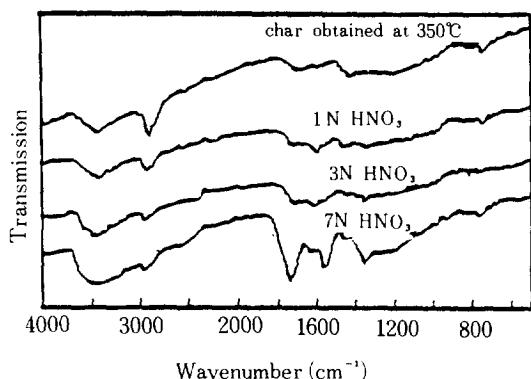


Fig. 6. I.R. transmission of PVC char treated with HNO_3 solution after dehydrochlorinated by thermal decomposition at 350°C .

나타나 있다.

4-4. 질산 처리후의 변화

사용한 char는 열에 의해 탈염화수소한 경우는 350°C , 400°C 에서 얻은 char를 사용했고, NaOH에 의해 얻은 경우는 275°C 에서 얻은 것을 사용하였다. Fig. 6은 350°C 에서 얻은 char를 질산으로 처리한 후 I.R. 분광기로 광흡수를 측정된 결과를 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 질산 1N로 처리한 경우는 원 PVC탄과 비슷하다. 7N인 경우 $3700-2500\text{cm}^{-1}$ 까지 폭 넓은 흡수와 1740 , 1270cm^{-1} 의 흡수가 확실해 진 것으로 보아 카르복실기가 다량 생긴것을 알 수 있다. 또한 1560 , 1350cm^{-1} 에서 니트로기의 흡수도 확실하다. 3N인 경우는 1N과 7

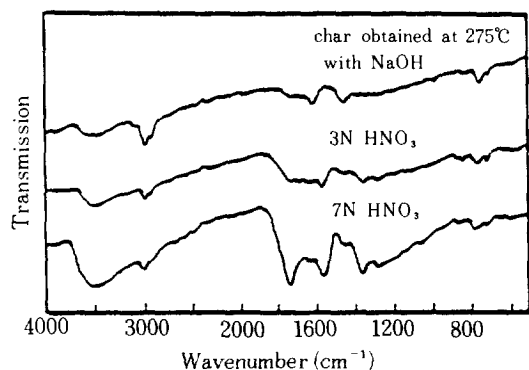


Fig. 7. I.R. transmission of PVC char treated with HNO_3 solution after dehydrochlorinated with NaOH solution at 275°C .

N의 중간성격을 띤다. 이상의 결과에서 높은 농도일수록 산화력이 좋으므로 카르복실기의 생성에 유리함을 알 수 있다. 400°C 에서 열분해하여 얻은 시료를 질산으로 처리한 결과에서도 비슷한 결과를 얻을 수 있었다.

Fig. 7은 온도 275°C 에서 NaOH용액을 이용하여 PVC를 탈염화수소시킨 시료를 I.R. 분광기로 측정된 결과를 표시한 것인데 3N의 질산으로 처리한 경우 카르복실기, 니트로기의 확실한 흡수가 있고 7N의 경우는 앞에서 열분해에 의한 그것보다도 더 큰 흡수가 있다. 그 이유는 NaOH에 의한 PVC의 탈염화수소는 열에 의한 분해 반응보다 훨씬 낮은 온도에서 진행되므로 산화되기 쉬운 polyene의 구조를 갖고 있어 이들이 산과 작용하여 높은 온도에서 열분해에 의해 생성된 char보다 카르복실기나 니트로기를 더 많이 생성하기 때문으로 간주된다.

Fig. 8에서는 제일 탄소사의 활성탄을 이용하여 산성기를 부착시킨 결과를 나타내었는데 3N의 경우에서도 산성기를 부착시키지 않은 활성탄과 별다른 차이를 볼 수 없었으나, 7N의 경우 1200cm^{-1} 의 흡수는 lactone기로, 560cm^{-1} 에서 약간의 굴곡을 보이는데 이는 phenol기로, 생각되며[12], 이러한 현상은 PVC탄의 경우에는 일어나지 않는다. 그 이유는 lactone과 phenol은 방향족이 산화하여 생기게 되는데 PVC탄은 polyene이 주체여서 방향족이 산화하여 lactone, phenol이 되는 것보다 지방족이 산화하여 카르복실기가 생성되는 것이 용이하기 때문으로 생각된다. 그러나 활성탄은 육각형태의 방향족이 주체이기 때문에 lactone, phenol기가 상당

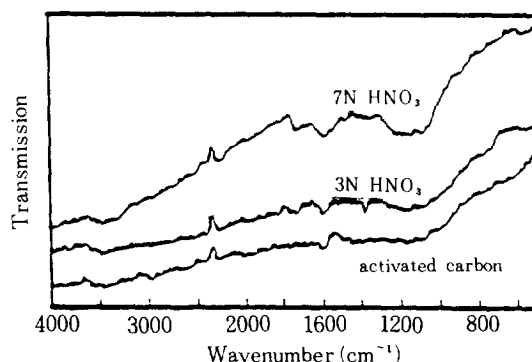


Fig. 8. I.R. transmission of activated carbon treated with HNO_3 solution.

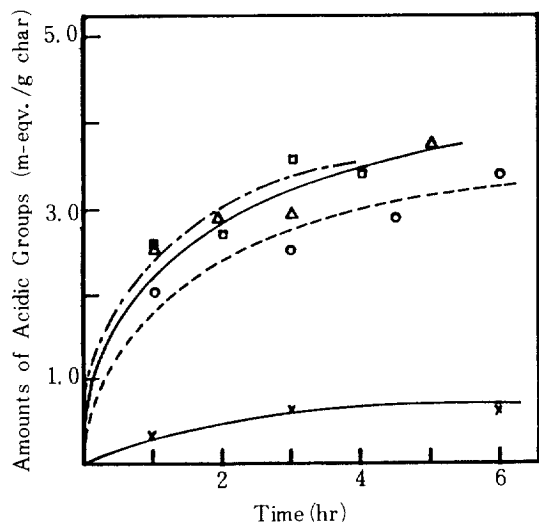


Fig. 9. Amount of acidic groups on PVC char treated with various concentrations of HNO_3 solution after dehydrochlorinated by thermal decomposition at 350°C ; \times : 1N, \circ : 3N, \triangle : 5N, \square : 7N.

히 생기는 것으로 생각된다.

4-5. 질산처리 후 산성기량의 검토

350°C 에서 PVC를 열분해하여 얻은 시료를 여러 농도의 질산으로 처리하였을 때 생성되는 산성기를 NaOH로 측정된 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9에서 보면 1N의 경우를 제외하면 각 농도가 대략 비슷한 결과를 보였으며 평형농도까지 흡착하기 위해서는 다소 시간이 걸릴 것을 알 수 있다. 400°C 에서 열분해에 의해 얻은 것과 275°C 에서 가성소다 용액을 이용하여 얻은 char도 비슷한 양상을 보였다.

활성탄을 질산으로 처리한 결과도 Fig. 10에 나타내었는데 3N이하의 질산에서는 거의 산성기의 흡착이 없으며 7N의 경우는 1.5m eqv/g 정도로 PVC 탄의 경우 $3-4\text{m eqv/g}$ 보다는 상당히 작은 값을 나타낸다. 그 이유는 활성탄은 매우 안정된 구조를 가져서 쉽게 질산으로 산화되지 않기 때문으로 생각된다.

4-6. 비표면적 측정

BET 장치를 사용하여 78°K 에서 질소로 비표면

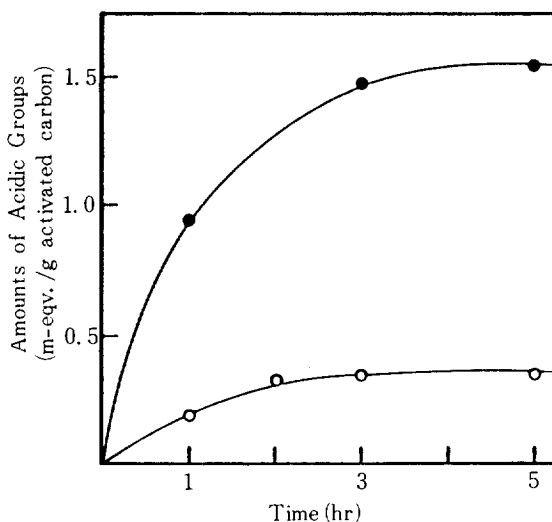


Fig. 10. Amount of acidic groups on activated carbon treated with various concentrations of HNO_3 solutions; \circ : 3N, \bullet : 7N.

적을 측정된 결과 활성탄의 비표면적은 $600\text{m}^2/\text{g}$ 을 얻었으나 PVC 탄의 경우는 표면적이 $8\text{m}^2/\text{g char}$ 으로 급히 적은 값을 나타냈다.

北川浩[10]에 의하면 PVC를 열분해할 때 350°C 에서 분해한 것은 $2.3\text{m}^2/\text{g char}$, 600°C 에서는 $34.9\text{m}^2/\text{g char}$ 인 것으로 보아 대략 일치함을 보였다. 질산 처리한 후 비표면적을 측정했으나 변화는 찾을 수 없었다.

4-7. 납이온 흡착

실험결과는 Table 1에 나타내었다. 여기서 residue는 PbSO_4 용액으로 흡착시킨 후 용액에 남은 납 이온의 농도이다.

일반적인 경우 활성탄은 유기물과의 흡착은 표면의 성질에 관계없이 우수하나 금속이온과의 흡착은 좋지 못하다[11]. 따라서 Table 1에서 보는 바와 같이 납 이온의 제거율이 가장 낮다. 질산 처리한 후의 PVC탄은 표면적은 거의 없으나 납이온 제거율이 좋다. 이것은 산성기 때문으로 생각되며 산성기가 증가함에 따라 제거율도 증가했다. 활성탄을 산성기 부착 실험 후 납이온 흡착은 산성기 양이 적음에도 가장 좋은 제거율을 보였다. 이는 표면적의 효과가 더해진 것으로 생각된다. Alum Coagula-

Table 1. Adsorption of Pb ion.

Sample	Treatment	Acidic groups (meqv/g)	Residue (ppm)	Capture ratio (%)
Activated Carbon	NO	0	22.2	37
	7N HNO ₃ , 5hr	1.53	1.2	97
	350°C, 1N HNO ₃ , 6hr	0.65	18.5	48
PVC -	275°C, 3N HNO ₃ , 1.5hr	2.54	6.4	82
	400°C, 3N HNO ₃ , 5hr	2.63	3.0	91
Char	400°C, 7N HNO ₃ , 6hr	3.40	2.7	92
	350°C, 5N HNO ₃ , 5hr	3.75	1.7	95

* 여기서 온도는 dehydrochlorination할때의 온도를 나타낸다.

tion에 의한 납 제거 결과[11]를 보면 잔존 농도는 1.3ppm 이고 제거율은 96%이다. 따라서 산성기에 의한 PVC char를 이용한 납이온 제거 방법도 이에 뒤지지 않음을 알수 있다.

5. 결 론

1. 열분해의 경우 300-400°C인 경우는 polyene 이 주체를 이루며, 이 온도 이상에서는 탄화가 활발히 일어나고 NaOH를 사용하여 분해할 경우에는 100°C 이상이면 탄화가 일어나는 것으로 보아 NaOH 용액에 의해 반응을 촉진시킨다고 할 수 있다.

2. 열분해의 경우 반응차수는 1.5차, 활성화에너지는 32.7Kcal/gmol이었으나[9], NaOH 용액의 경우는 반응차수 2차, 활성화에너지는 21.8Kcal/gmol로 반응차수는 높아졌고 활성화에너지는 낮아졌다.

3. PVC 탄을 질산으로 산화시킬 때 활성탄의 경우와는 달리 lactone, phenol기는 거의 없고, 카르복실산이 주로 생긴다. 그 이유는 앞에서도 설명한 바와같이 PVC는 polyene 이 주체이므로 카르복실기의 생성이 보다 용이하기 때문이다.

4. PVC로 부터 생성된 char를 질산처리 했을 경우 활성탄을 질산처리했을 경우보다 2-3배 더 많이 흡착된다.

5. 비표면적은 활성탄의 경우 600m²/g char 이고 PVC탄인 경우는 8m²/g char 이하였으며, 질산처리후에도 별다른 변화가 없었다. 그러나 질산

처리후의 PVC 탄이나 활성탄은 모두 PbSO₄ 용액의 좋은 흡착을 보였다. 따라서 중금속 흡착을 필요로 할때에는 고온에서 활성화시킬 필요가 없다.

NOMENCLATURE

- C_A : Concentration of PVC, mol/l
 C_B : Concentration of NaOH, mol/l
 E : Activation energy, cal/g mol
 K : Reaction rate constant 1/mol·hr
 M : Initial molar ratio of reactants, $M=C_{B0}/C_{A0}$
 γ_A : Rate of reaction based on volume of fluid, moles A formed/l·hr
 R : Ideal gas constant, Cal/g·mole·°K
 t : Time, hr
 T : Temperature, °K
 x_A : conversion of PVC

REFERENCES

1. Studebaker, M.L.: Rubber Chemistry and Technology, **30**, 1401 (1957).
2. Donnet, J.B.: Carbon, **6**, 161 (1968).
3. Puri, B.R.: "Chemistry and Physics of Carbon," Vol. 6, Dekker, New York, 192 (1970).
4. Boehm, H.P.: Advanced Catalysis, **16**, 179 (1966).
5. Mahajan, O.P., Youssef, A. and Waker, P.L.: Jr., Separation Science and Technology, **113**, 487 (1978).
6. Mahajan, O.P., Moreno-Castilla, C. and Waker, P.L. Jr.: Sep. Sci. & Tech., 1733 (1980).
7. Mahajan, O.P., Youssef, A. and Waker, P.L. Jr.: Sci. & Tech., 1019 (1982).
8. Winkler, D.E.: J. Poly. Sci., **35**, 3 (1959).
9. Hong, M.S. and Chung, I.J.: Reg. J. Energy Heat & Mass Transfer, **5** (4) (1983).
10. 北川 浩 : The Chemical Society of Japan, **77**, 1336 (1974).
11. Culp, G.L. and Culp, R.L.: "New Conceptions in Water Purification," Van Nostrand Reinhold, New York.
12. Donald, L. Davia: "Introduction to spectroscopy" W.B. SAUNDERS Company (1979).