

페프린트배선기판(PCBs)과 폐범퍼의 열분해 및 연소 특성에 관한 연구

김명수 · 오세천 · 이해평 · 김희택 · 류경옥[†] · 류한응* · 권우택* · 이봉한*

한양대학교 화학공학과

*쌍용양회공업(주) 중앙연구소 환경자원연구실
(1999년 8월 11일 접수, 2000년 1월 17일 채택)

A Study on the Pyrolysis and Combustion Characteristics of Printed Circuit Boards(PCBs) and Waste Bumper

Myung Soo Kim, Sea Cheon Oh, Hae Pyeong Lee, Hee Taik Kim, Kyong Ok Yoo[†], Han Eung Ryu*,
Woo Taek Kwon* and Bong Han Lee*

Department of Chemical Engineering, Hanyang University,

*SsangYong Cement Ind. Co., Ltd., Research Center

(Received 11 August 1999; accepted 17 January 2000)

요 약

페프린트배선기판(PCBs)과 폐범퍼의 열분해 및 연소특성에 관한 연구를 TG, GC-MS 및 FT-IR을 이용하여 수행하였다. 열적 분해반응의 속도상수에 대한 정보를 얻기 위하여 질량감소 곡선 및 그 미분값을 Flynn-Wall, Coats-Redfern 및 Ozawa 방법을 이용하여 해석하였다. 속도론적 연구결과로부터 폐범퍼의 결보기 활성화에너지 값은 질소분위기에서 보다 공기분위기에서 더 낮은 값을 보여주었으며 반면에 PCBs의 경우 분위기에 따라 결보기 활성화 에너지 값에 거의 변화가 없음을 알 수 있었다. 생성물의 특성 분석으로부터 PCBs 와 폐범퍼의 열분해 및 연소로부터 생성된 물질은 주로 가스 성분이었으며 산소의 농도가 증가함에 따라 잔류물의 함량은 줄어들었다. 그리고 액상 생성물의 방향족 화합물 성분은 온도가 감소함에 따라 Diels-Alder 반응에 의한 에텐 및 부타디엔 등과 같은 기상 생성물의 재증합으로 인하여 증가하였다. 또한 연소후 생성된 잔류물의 재활용 가능성을 확인하기 위하여 PCBs로부터의 잔류물에 대한 표면적과 adsorption total pore volume 을 측정하였다.

Abstract – The pyrolysis and combustion characteristics of printed circuit boards(PCBs) and waste bumper have been studied by using thermogravimetry(TG), gas chromatograph-mass spectrometry(GC-MS) and fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR). To obtain the information on the kinetic parameters of thermal decomposition of PCBs and waste bumper, the dynamic thermogravimetric analysis curve and its derivative have been analyzed by Flynn-Wall, Coats-Redfern and Ozawa methods. From the kinetic analysis, the apparent activation energies of waste bumper in air atmosphere are lower than those in nitrogen atmosphere while the apparent activation energies of PCBs are little effected by atmosphere. From the products analysis, the products from the pyrolysis and combustion of PCBs and waste bumper are mainly composed of gaseous products. As the concentration of oxygen increases, an decreasing tendency of the yield of residue from PCBs is observed. The aromatic compounds of liquid product increase as decreasing the temperature because the gas product such as ethene, propene and butadiene are combined by the Diels-Alder reaction. To verify the possibility for the recycling of residue from pyrolysis and combustion, the resulting residue of PCBs has been analyzed for their surface area and adsorption total pore volume.

Key words: Printed Circuit Boards(PCBs), Waste Bumper, Pyrolysis, Combustion

1. 서 론

고분자에 대한 열적 분해반응은 고분자 물질이 만들어졌을 때부터 흠미를 끌기 시작하였으며 대부분 열에 대해서 약하다는 문제점으로 인하여 이러한 열적 안정성 문제를 해결하기 위한 연구로 열분해 반응을

고찰하였다. 그러나 최근에 와서는 도시 폐기물과 산업 폐기물의 양이 증가함에 따라 환경오염 측면으로 인하여 고분자 물질을 함유한 고형 폐기물의 처리방법으로 열분해나 소각이 많은 주목을 받게 되었다[1,2]. 특히 페플라스틱은 다른 어느 폐기물보다도 발열량이 높기 때문에 폐기물 처리 측면과 더불어 자원 및 에너지 재활용 측면에서 연구 대상으로 가치를 인정받고 있다[3]. 따라서 이와 관련된 연구 결과들을 바탕으로 국내를 비롯한 세계 여러 나라에서 상용화에 박차를 가하고 있

[†]E-mail: crelab@email.hanyang.ac.kr

는 실정이지만 아직까지도 충분히 활용할 수 있는 단계에는 못 미치고 있다. 폐플라스틱의 소각 공정은 매연이나 유독성 가스의 발생이 심하고 높은 발열량과 부식성 가스의 발생에 의해 소각로의 수명이 크게 단축되는 등 소각 처리에 많은 어려움과 제약이 따르며 산업체에서 발생하는 각종 플라스틱류 폐기물의 발생 및 처리 현황과 그 물성에 대한 고찰이 선행되어야만 실제 상용화가 이루어 질 수 있다[4-6].

폐플라스틱은 하나의 단일 물질로 이루어 있지 않으며 폐플라스틱의 발생 시기나 장소에 따라 여러 다른 종류의 고분자 물질의 혼합된 형태를 유지하고 있다. 따라서 모든 폐플라스틱의 열분해 및 연소 특성을 고려한다는 것은 거의 불가능하며 각각의 폐플라스틱에 대해서도 사용 용도에 따라 그 혼합성분에 많은 차이가 있는 관계로 열분해 및 연소를 이용한 폐플라스틱의 처리를 위해서는 실제 폐플라스틱을 대상으로 한 특성 연구가 수행되어야만 한다. 그러나 지금까지 대부분의 폐플라스틱의 열분해 및 연소특성 연구는 순수 고분자 물질이나 혹은 첨가제의 영향을 대상으로 특성 연구가 이루어져 왔으며[7-9] 실제 폐플라스틱을 대상으로 한 연구는 아직까지 미비한 상황이다. 따라서 이와 관련된 연구의 필요성이 부각되고 있다.

본 연구에서는 페프린트배전기판(PCBs)과 자동차의 폐범퍼를 대상으로 온도 및 산소 농도별로 열분해와 연소 특성 연구를 수행하였으며 이때 생성된 기상 성분과 액상 성분은 FT-IR과 GC-MS를 이용하여 분석하였다. 그리고 PCBs의 열분해 및 연소로부터 생성된 잔류물의 재활용 가능성을 확인하기 위해 BET 분석을 통하여 표면적을 측정하였다. 또한 고상 폐기물의 열분해 및 연소 속도는 보다 상세한 열적흐름저동 분석(thermal and flow analysis) 뿐만 아니라 정확한 소각로의 성능 평가에 반드시 필요한 요소이므로 고상 폐기물의 열분해 및 연소의 속도론적 연구가 병행되어야만 한다. 따라서 본 연구에서는 기존의 문헌[2, 10-12]에 발표된 Flynn-Wall, Coats-Redfern 그리고 Ozawa 방법을 이용하여 PCBs와 폐범퍼의 열분해 및 연소반응의 속도론적 연구를 수행하였다.

2. 실험

2-1. 시료

본 연구에서는 실제 사용되는 PCBs와 자동차 폐범퍼를 대상물질로 사용하였으며 Table 1과 2에 Fisher Coal Analyzer(Model 490) 및 Elemental Analyzer(Carlo Erba)를 이용한 시료의 공업분석과 원소분석 결과를 나타내었다. Table 1의 공업분석 결과로부터 폐범퍼는 대부분 휘발성 물질로 이루어져 있음을 알 수 있으며 PCBs는 고정탄소량이 25% 이상이 포함되어 열분해 및 연소 실험 이후 상당량이 존재할 것

Table 1. Proximate analysis of waste bumper and PCBs

Item	Weight fraction(%)	
	Waste bumper	PCBs
Moisture	0.43	1.66
Volatile material	98.41	74.04
Fixed carbon	0.04	25.67
Ash	1.55	0.29

Table 2. Elemental analysis of waste bumper and PCBs

Item	Weight fraction(%)	
	Waste bumper	PCBs
Nitrogen	0.25±0.02	1.91±0.03
Carbon	82.31±0.08	55.81±0.02
Hydrogen	11.79±0.20	5.15±0.18
Oxygen	1.22±0.32	25.37±0.00

으로 예상된다. 또한 Table 2의 원소분석 결과로부터 본 연구에 사용된 폐범퍼의 경우 대부분 질소, 탄소 및 수소로 이루어져 있으며 PCBs 경우에는 폐범퍼와는 달리 질소, 탄소, 수소 외에 상당량의 산소가 함유되어 있음을 알 수 있다.

2-2. 실험방법

2-2-1. Thermogravimetry(TG) 실험

본 연구에서는 열분해 및 연소의 속도론적 연구를 수행하기 위하여 Thermogravimetric analyzer(TGA)를 이용한 온도의 증가에 따른 질량 감소 실험을 하였다. TGA는 Shimadzu TGA-50을 이용하였으며 thermocouple은 dumbbell type(Pt-Pt-10% rhodium)을 사용하였다. 직경 6 mm의 platinum cell에 10-12 mg의 시료를 넣고 유량 25 ml/min의 carrier gas를 주입시켰으며 carrier gas로는 순수질소 및 공기를 사용하였다. 10, 20, 30 및 50 °C/min으로 가열속도를 변화시키며 상온에서 1,000 °C까지 승온하면서 실험하였으며 각각의 가열속도 및 carrier gas 종류별로 질량감소 곡선을 얻어 수학적인 방법으로 열분해 및 연소 반응 속도의 상수들을 구하였다.

2-2-2. 열분해 및 연소 실험

열분해 및 연소를 통한 생성물의 특성 분석을 위한 고정층 반응실험 장치도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 지름이 30 mm, 길이가 500 mm인 석영관을 사용하였으며 가열장치로는 전기로를 사용하였다. 시료는 열분해 및 연소 반응시 시료의 양에 따른 열적 지연 현상이나 생성가스의 전달지연 현상을 최소화할 수 있도록 1.5 cm×10 cm×1 cm 크기의 넓은 쪽이 위쪽으로 개방되어 있는 cell에 1.5 g을 담아 준비하였다. 시료를 넣지 않은 빈 반응기 안으로 carrier gas를 주입하면서 원하는 온

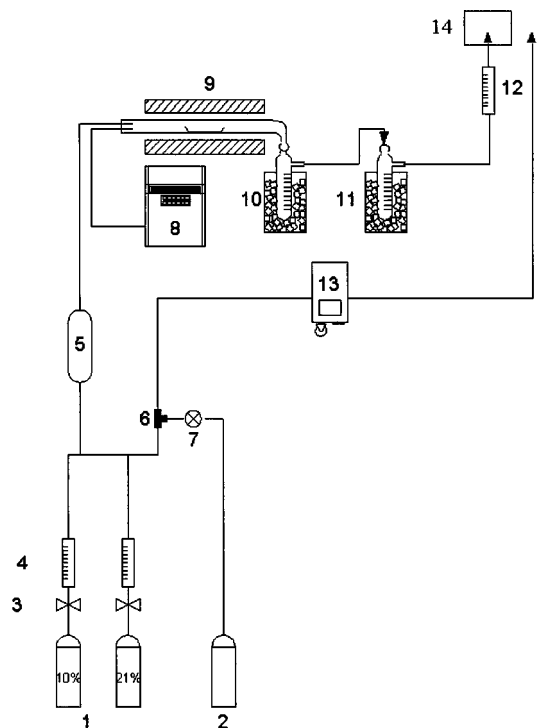


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

1. Mixing(N₂+O₂) bomb
2. Nitrogen bomb
3. Needle valve
4. Flow meter
5. Mixing chamber
6. Three way valve
7. Ball valve
8. PID controller
9. Furnace
10. First condenser
11. Second condenser
12. Soap meter
13. TGA
14. Teflon bag

Table 3. Analysis condition of GC-MS

Item	Condition
Column	30 m × 0.32 mm, HP-PLOT Q
Column material	Divinylbenzene/Styrene polymer
Carrier gas	He
Column temperature	40 °C to 250 °C at 10 °C/min
Interface temperature	230 °C

도에 도달할 때까지 PID 제어기를 이용하여 승온시켰으며 반응기의 온도가 일정한 실험온도에 도달한 후 시료를 석영관 안으로 주입시켰다. 이때 발생하는 생성물은 dry ice를 넣어 둔 회수병에서 응축시켜 회수하였다. 회수병은 직렬로 연결된 2개를 사용하였으며 회수병의 질량 변화로부터 각각의 회수병에 회수되는 오일의 양을 측정하였다. 또한 회수병으로부터 응축되지 않는 비응축성 가스는 회수병 뒤에 설치된 teflon bag을 이용하여 회수하였다. 열분해 및 연소 반응의 온도에 따른 영향을 살펴보기 위하여 반응기의 온도를 각각 800, 900 및 1,000 °C로 설정하여 실험을 하였으며 연소 반응시 산소 농도의 영향을 확인하기 위하여 순수질소와 10%O₂+90%N₂ 및 공기를 각각 carrier gas로 사용하여 실험을 수행하였다.

2-2-3. 생성물 특성분석

PCBs 및 폐범퍼 열분해 및 연소 반응을 통하여 얻은 생성오일 및 가스는 FT-IR(Bruker IFS45)과 GC-MS(GC; Shimadzu GC-17A, MS; Shimadzu QP-5000)를 이용하여 분석하였다. 생성오일은 아세톤에 녹인 후 GC-MS에 주입하였으며 mass spectrum을 해석하여 정성 분석을 하였으며 GC-MS chromatogram의 peak 면적을 기준으로 하여 정량 분석을 각각 수행하였다. Table 3에 본 연구에 사용된 GC-MS의 운전 조건을 나타내었다. 또한 PCBs의 온도 및 산소 농도에 따른 열분해 및 연소로부터 생성된 잔류물에 대하여 BET 분석을 수행하였다.

3. 속도론 연구

열분해 과정의 전환율의 속도식은 Arrhenius 형태의 n차식을 가정하였을 때 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$d\alpha/dt = A \exp(-E/RT)(1-\alpha)^n \quad (1)$$

여기에서 A는 preexponential인자, E는 결보기 활성화 에너지, n은 결보기 반응차수, R은 기체상수, T는 절대온도, t는 시간 그리고 α 는 열분해에 의한 전환율을 각각 나타낸다.

3-1. Flynn-Wall 방법[2]

최대 분해속도에서의 DTG 곡선의 peak높이 H_m 을 적용하여 반응차수에 대하여 정리하면 다음과 같다.

$$n = \frac{E(1-\alpha_m)}{RT_m^2 H_m} \quad (2)$$

Flynn and Wall은 최대 분해 속도에서의 가열속도에 따른 분해율은 거의 변화가 없다는 가정 하에서 다음과 같은 식 (4)을 이용하여 서로 다른 가열속도에서의 최대 분해속도 온도로부터 활성화 에너지를 구하였다.

$$E = R \left(\frac{T_{m1} T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \right) \ln \left\{ \left(\frac{\beta_1}{\beta_2} \right) \left(\frac{1-\alpha_{m2}}{1-\alpha_{m1}} \right)^{n-1} \left(\frac{T_{m2}}{T_{m1}} \right)^2 \right\} \quad (3)$$

$$\approx R \left(\frac{T_{m1} T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \right) \ln \left\{ \left(\frac{\beta_1}{\beta_2} \right) \left(\frac{T_{m2}}{T_{m1}} \right)^2 \right\} \quad (4)$$

식 (3) 및 (4)에서 하첨자 1과 2는 서로 다른 가열속도에 관련된 값들

을 나타낸다. 본 연구에서는 식 (2)와 (4)를 연립하여 PCBs 및 폐범퍼의 열적 분해반응에 대한 활성화 에너지와 반응차수를 각각 구하였다.

3-2. Coats-Redfern 방법[11]

식 (1)에 적분근사법을 이용한 후 대수를 취하면

$$\ln \left\{ \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right\} = \ln \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) + \frac{-E}{RT}, \quad n \neq 1 \quad (5)$$

$$\ln \left\{ \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right\} = \ln \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) + \frac{-E}{RT}, \quad n=1 \quad (6)$$

따라서 각각의 가정된 반응차수에 대하여 다음의 관계식을 도출하여 기울기로부터 활성화 에너지의 값을 구할 수 있다.

$$Y = -\ln \left\{ \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right\} \text{ vs. } \frac{1}{T}, \quad n \neq 1 \quad (7)$$

$$Y = -\ln \left\{ -\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right\} \text{ vs. } \frac{1}{T}, \quad n=1 \quad (8)$$

3-3. Ozawa 방법[12]

Ozawa는 A, α , n 및 E가 T에 무관하다고 가정하여

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT \quad (9)$$

식 (9)의 양변에 대수를 취하고 Doyle의 근사법을 이용하면 식 (10)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log F(\alpha) \approx \log(AE/R) - \log \beta - 2.315 - 0.4567(E/RT) \quad (10)$$

식 (10)으로부터 일정한 전환율에 대하여 $\log \beta$ 와 $1/T$ 의 관계를 도출하여 기울기로부터 각 전환율에서의 활성화 에너지의 값을 구할 수 있다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 속도론적 결과

Fig. 2와 3은 가열속도의 변화 및 분위기에 따른 폐범퍼 및 PCBs의 TG 곡선이다. Fig. 2와 3으로부터 가열속도가 증가함에 따라 분해 시작 온도가 높아짐을 알 수 있으며 이는 시료에 대한 열적전달 지연 현상 때문인 것으로 판단된다. 또한 Fig. 2의 폐범퍼의 경우 질소 분위기 즉 열분해의 경우에 비하여 공기 분위기에서의 연소시 보다 빨리 분해가 일어나며 분해종결온도는 거의 영향을 없음을 확인할 수 있었다. 그러나 Fig. 13의 PCBs의 경우에 있어서는 분해가 시작하는 온도와 종결되는 온도에 있어서는 분위기에 따라 큰 변화가 없음을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 2와 3의 경우 가열속도가 증가함에 따라 잔류물의 양은 변화가 없음을 확인할 수 있다.

본 연구에 사용된 Flynn-Wall, Coats-Redfern 그리고 Ozawa 방법을 이용하여 구한 열적 분해 반응의 반응차수와 활성화 에너지의 값을 Table 4에 나타내었다. Flynn-Wall 방법의 경우 최대 분해 속도에서의 실험값만을 이용한다는 단점이 있으나 최대 분해속도에서는 가장 정확한 속도 상수 값을 나타낼 것으로 판단된다. Coats-Redfern 방법의 경우 공기 분위기에서 폐범퍼의 반응차수는 10 및 20 °C/min에서 1.5 그리고 30 및 50 °C/min에서 1.0의 반응차수를 보여주고 있다. 또한 공기 분위기에서 PCBs의 반응차수는 10 °C/min에서 반응차수 1.5인 경우를 제외하고 0.5의 반응차수를 보여주었다. 질소분위기에서는 폐범퍼의 경우 모든 가열속도에 따른 반응차수는 0.5의 반응차수를 보여주고 있으며 PCBs의 경우에도 모든 가열속도에 따른 반응차수는 2.0의

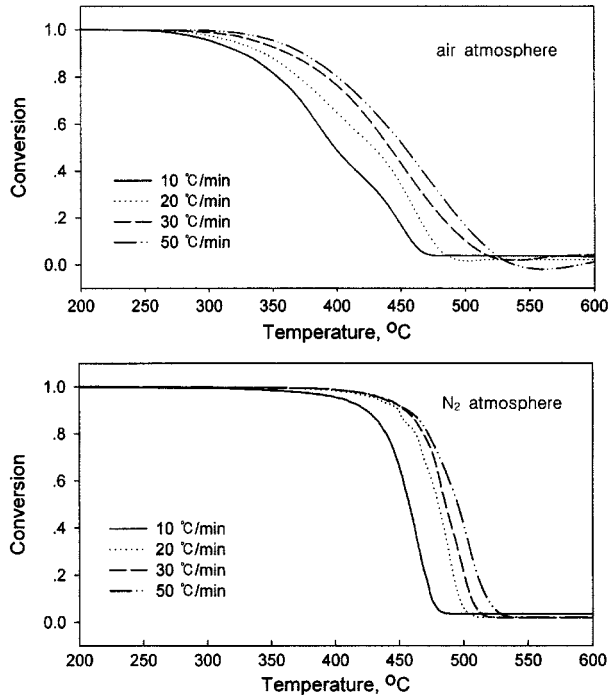


Fig. 2. TG curves of waste bumper at various heating rate.

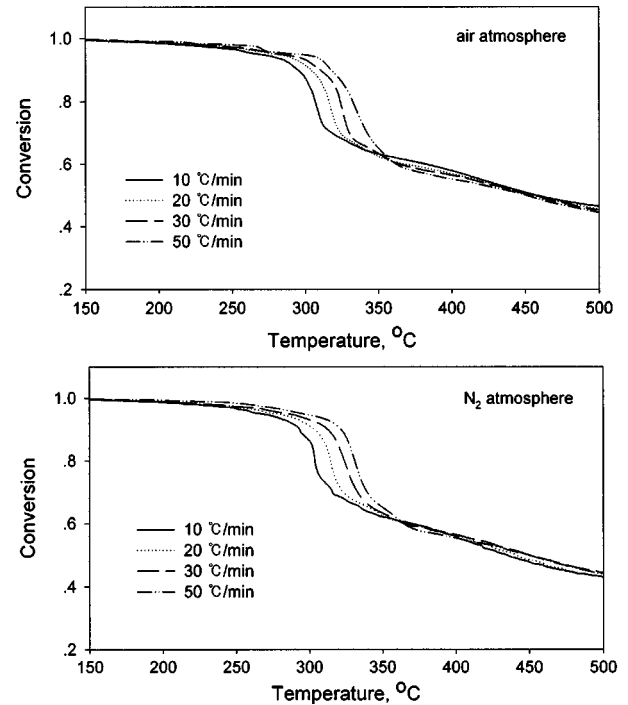


Fig. 3. TG curves of PCBs at various heating rate.

반응차수를 보여주었다. 이때 반응차수의 결정은 각각의 가정된 반응차수에 대하여 식 (7) 및 (8)의 도시에 있어서 직선성을 가장 잘 나타내는 값을 반응차수로 결정하였다. Table 4로부터 단일 가열속도를 이용하는 Flynn-Wall 및 Coats-Redfern 방법의 경우 가열속도의 변화에 따라 속도상수의 결과 값에 많은 차이가 존재함을 알 수 있다. 따라서 단일 가열속도를 이용하는 방법에 비하여 여러 가열속도에서의 실험

값을 이용하는 Ozawa 방법이 비록 반응차수를 구하는데 있어서 어려움이 있다 할지라도 활성화 에너지를 구하는데 있어서는 보다 효율적인 것으로 판단된다. 또한 적용된 방법에 따라서 활성화 에너지 값에 있어서 차이가 나타남을 알 수 있는데 Coats-Redfern 방법의 경우 다른 두 방법으로부터의 활성화 에너지의 값에 비하여 너무 적게 나타난 것으로 판단되며 또한 Flynn-Wall 방법의 경우 최대분해 속도에서의 정보만을

Table 4. Summary of kinetic values by using a variety of analytical methods

Atmosphere	Method	Reaction order, n		Activation energy, E(kJ/mol)	
		Waste bumper	PCBs	Waste bumper	PCBs
Air	Flynn-Wall				
	at 10 °C/min	0.94	0.63	98	176
	at 20 °C/min	0.81	0.26	91	160
	at 30 °C/min	0.82	0.18	159	155
	at 50 °C/min	0.45	0.12	187	154
	Coats-Redfern				
	at 10 °C/min	1.5	1.5	85	38
	at 20 °C/min	1.5	0.5	86	37
	at 30 °C/min	1.0	0.5	84	37
	at 50 °C/min	1.0	0.5	90	42
	Ozawa	-	-	102-174	148-189
Nitrogen	Flynn-Wall				
	at 10 °C/min	0.23	0.61	157	147
	at 20 °C/min	0.17	0.28	219	135
	at 30 °C/min	0.14	0.17	227	148
	at 50 °C/min	0.10	0.12	231	169
	Coats-Redfern				
	at 10 °C/min	0.5	2.0	109	41
	at 20 °C/min	0.5	2.0	168	44
	at 30 °C/min	0.5	2.0	185	42
	at 50 °C/min	0.5	2.0	167	50
	Ozawa	-	-	179-188	137-182

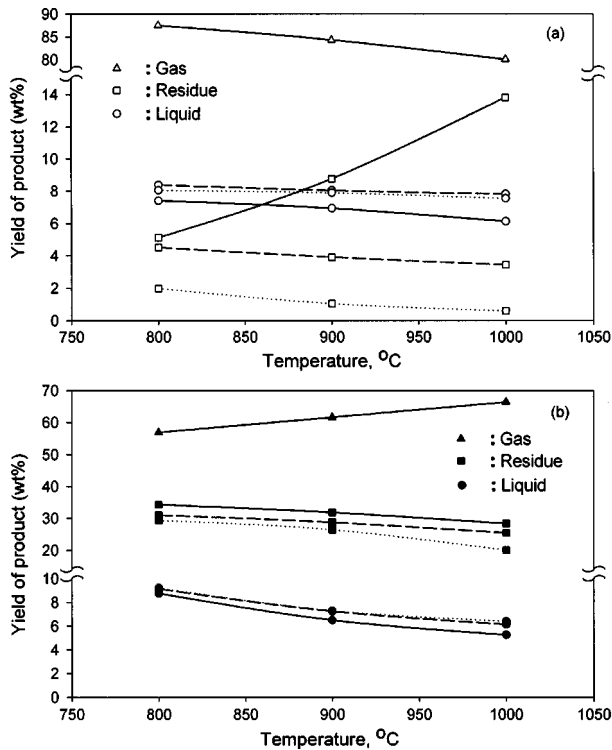


Fig. 4. Yield of products from pyrolysis and combustion of waste bumper (a) and PCBs (b).

solid line: nitrogen atmosphere, dash: 10%O₂ atmosphere, dotted: air atmosphere

나타낼 수 있는 점을 고려할 경우 Ozawa 방법으로부터의 활성화 에너지의 값이 가장 타당성이 있는 것으로 생각된다. 또한 Table 4로부터 폐범퍼의 경우에는 질소 분위기에서의 열분해 보다 산소가 존재하는 연소 반응시 활성화 에너지의 값이 감소하는 반면에 PCBs의 경우에는 TG 곡선으로부터 공기분위기와 질소분위기에서 분해 시작온도와 종결온도가 거의 같음을 알 수 있듯이 활성화 에너지 값에 있어서도 거의 유사한 값을 나타내었다.

4-2. 반응기 실험결과

4-2-1. 생성물의 수율

Fig. 4는 질소분위기 및 carrier gas내 산소가 존재하는 분위기에서의 폐전선의 반응기 실험후 생성된 기상 및 액상 생성물 그리고 잔류물의 생성 수율을 나타낸 그림이다. 본 실험에서 액상 생성물의 양은 실험 전·후의 회수병 무게의 차로 구하였으며 잔류물은 실험 전·후의 cell 무게 변화를 이용하여 측정하였다. 또한 질소 분위기에서의 기상 생성물의 양은 전체 시료의 양에서 액상 생성물 및 잔류물을 제외한 양으로 계산하였다. 그러나 산소가 존재하는 경우 질소 분위기와는 달리 액상 생성물에 carrier gas내의 산소로 인한 화합물이 존재함으로써 기상 생성물에 대한 수율 분석은 불가능하였다.

Fig. 4(a)로부터 질소 분위기의 경우 폐범퍼는 기상 생성물의 양이 온도가 증가함에 따라 감소한 반면에 잔류물의 양은 오히려 증가하였다. 이러한 현상은 고온에서 고분자 사슬이 순간적으로 깨지면서 수소 비율이 높은 light gas의 수율이 늘어나면서 나머지 부분의 탄소화가 진행되어 carbon residue가 증가된 것으로 판단된다. 그러나 산소가 존재하는 경우 탄소성분의 산화반응에 의하여 반응 온도가 증가할수록 오히려 잔류물의 양이 감소함을 알 수 있으며 또한 carrier gas내 산소의 양이 증가할수록 잔류물의 양 또한 감소함을 알 수 있다. 그러나 Fig. 4(b)로

부터 질소 분위기의 경우 PCBs는 온도가 증가함에 따라 기상 생성물은 증가하고 잔류물은 감소하였다. 이는 Table 1의 공업분석 결과로부터 알 수 있듯이 시료 자체에 있어서 고정 탄소량이 25% 이상을 차지하고 있고 Table 2의 원소분석 결과를 보면 시료에 산소 함량이 25% 이상을 차지하여 온도가 증가함에 따라 고정탄소가 분해되어 산소와 결합하여 기체로 분해되기 때문에 기상 성분은 증가하고 잔류물은 감소하는 것으로 판단된다. 그리고 산소농도가 증가할수록 잔류물과 액상 성분은 감소하는 것으로 나타났다. 또한 Fig. 4(a)로부터 폐범퍼의 경우 질소 분위기에서 열분해로부터 생성된 물질은 대부분 기상 성분임을 알 수 있었으며 산소가 존재하는 경우에 있어서도 액상 생성물과 잔류물의 양이 적게 나타난 것으로 보아 생성물의 대부분은 기상 성분일 것으로 판단된다. 그리고 Fig. 4(b)로부터 PCBs의 경우 폐범퍼에 비하여 많은 잔류물이 존재함을 알 수 있는데 이는 시료 자체에 있어서 PCBs가 폐범퍼에 비하여 많은 양의 고정 탄소를 함유하고 있기 때문인 것으로 판단된다.

4-2-2. 생성물의 정량 및 정성분석

GC-MS를 이용하여 반응 생성물의 정성 및 정량분석을 수행하였다. 폐범퍼 연소시 기상 및 액상 생성물의 GC-MS chromatogram을 Fig. 5에 대표적으로 나타내었으며 GC-MS 분석을 통한 생성 가스의 정량 분석을 Table 5에 나타내었다. Table 5로부터 가스 성분은 대부분이 직선구조의 탄화수소 화합물인 메탄 및 에탄과 이중결합의 탄화수소 화합물인 에텐과 프로펜이었으며 이산화탄소에 비하여 상대적으로 많은 양의 탄화수소 화합물이 생성된 이유는 완전연소를 위한 산소의 양에 비하여 실제 주입된 산소량이 부족하였기 때문으로 판단된다. 또한 폐범퍼 연소시 carrier gas내의 산소농도와는 관계없이 반응온도가 증가할수록 메탄의 양은 증가하였고 프로펜의 양은 감소하였다. 그러나 PCBs 연소시 공기분위기에서는 폐범퍼와 마찬가지로 온도가 증가할수록 메탄의 양은 증가하였으나 온도와 상관없이 프로펜은 발생되지 않았다. 전체적으로 폐범퍼 연소시 반응 온도와 분위기에 따라서 생성 가스의 탄

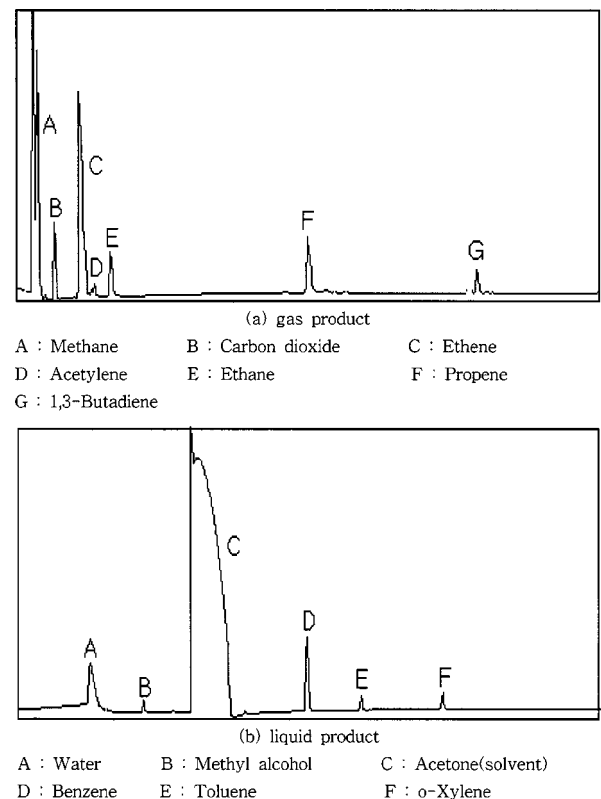


Fig. 5. GC-MS spectrum of gas and liquid products from combustion of waste bumper.

Table 5. Quantitative analysis of gas product[vol%]

Material		Air		10%-O ₂		N ₂	
		Waste bumper	PCBs	Waste bumper	PCBs	Waste bumper	PCBs
Methane	800 °C	11	28	12	25	20	27
	900 °C	15	31	19	31	24	32
	1000 °C	28	43	28	41	26	39
Carbon dioxide	800 °C	6	27	3	20	-	19
	900 °C	7	27	4	27	-	21
	1000 °C	10	29	5	27	-	22
Ethene	800 °C	37	27	32	27	42	28
	900 °C	42	32	41	33	45	33
	1000 °C	46	23	42	25	46	31
Acetylene	800 °C	-	5	-	3	-	2
	900 °C	1	6	2	4	2	5
	1000 °C	-	5	4	7	5	-
Ethane	800 °C	15	13	14	8	14	9
	900 °C	15	4	10	5	12	9
	1000 °C	5	-	7	-	12	8
Propene	800 °C	27	-	31	14	19	15
	900 °C	16	-	18	-	13	-
	1000 °C	9	-	9	-	8	-
1,3-Butadiene	800 °C	4	-	8	3	5	-
	900 °C	4	-	6	-	4	-
	1000 °C	2	-	5	-	3	-

화수소 성분의 발생률은 에텐>메탄>프로펜>에탄 순으로 나타났으며 PCBs의 경우에 있어서는 전체적으로 반응온도와 분위기에 따라 탄화수소의 종류별 발생률은 약간 변화가 있음을 알 수 있었다. PCBs 및 폐범퍼 연소시 가스 성분중의 이산화탄소의 발생량은 carrier gas내의 산소농도에 따라 약간 증가함을 알 수 있었다. 그러나 폐범퍼의 경우 질소 분위기에서는 산소의 공급이 없는 관계로 이산화탄소가 존재하지 않았다. 또한 일산화탄소의 경우 carrier gas내의 질소 성분으로 인하여 chromatogram의 peak가 중첩되는 관계로 정확한 분석이 불가능하였다.

GC-MS 분석을 통한 액상 생성물의 정량 분석을 Table 6에 나타내었다. 폐범퍼 연소의 경우 Table 6으로부터 반응온도가 감소함에 따라 방향족 화합물이 증가함을 알 수 있다. 이는 반응기 온도가 800 °C 이상 임을 고려할 경우 고분자 물질이 완전 분해가 이루어지지 않아 방향족 화합물이 생성되었다기 보다는 분해 반응과 함께 기상에서 일어나는 Diels-

Alder 반응과 같은 중합 반응에 의한 것으로 판단된다. 즉 (1)반응과 (2) 반응으로부터 부타디엔과 에텐, 부타디엔과 프로펜에 의하여 벤젠과 톨루엔이 생성되며 (3)과 (4) 반응에 의하여 o-xylene이 생성된다.

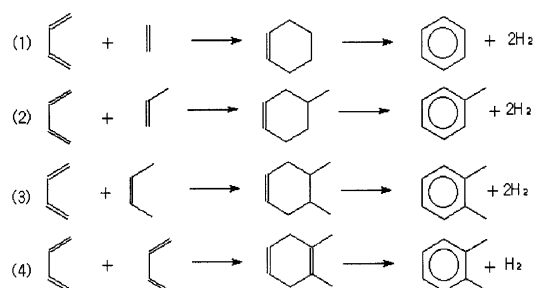


Table 6. Quantitative analysis of liquid product[wt%]

Material		Air		10%-O ₂		N ₂	
		Waste bumper	PCBs	Waste bumper	PCBs	Waste bumper	PCBs
Water	800 °C	22	41	19	24	-	23
	900 °C	26	46	18	27	-	26
	1000 °C	33	48	29	34	-	31
Methyl alcohol	800 °C	4	36	46	74	-	42
	900 °C	6	39	50	70	-	43
	1000 °C	10	45	47	64	-	46
Benzene	800 °C	41	23	23	2	61	35
	900 °C	37	15	18	3	58	31
	1000 °C	30	7	13	2	51	23
Toluene	800 °C	20	-	7	-	27	-
	900 °C	19	-	8	-	24	-
	1000 °C	11	-	7	-	26	-
o-Xylene	800 °C	13	-	5	-	12	-
	900 °C	12	-	6	-	18	-
	1000 °C	11	-	4	-	23	-

따라서 중합반응이 일어나기 위해서는 기상 성분 중에 에텐, 프로펜, 부타디엔과 같은 알켄 화합물이 많이 포함되어 있어야 하는데 GC-MS 분석 결과 반응온도가 감소함에 따라 기상 성분 중에 알켄 화합물이 많이 포함되어 있는 것으로 보아 기상에서의 재분해 반응에 의해서 방향족 화합물이 생성된 것이라기 보다는 기상 생성물인 부타디엔 이하의 알켄 화합물의 Diels-Alder 반응에 의한 것으로 판단된다. 또한 PCBs 연소의 경우 Table 6으로부터 알 수 있듯이 방향족 화합물중 벤젠만이 생성되고 반응온도가 감소함에 따라 벤젠이 증가함을 알 수 있다.

연소로부터 생성된 액상 성분 중에 물의 함량은 온도가 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 폐범퍼의 경우 질소분위기에서는 산소가 존재하지 않으므로 물이 생성되지 않았으나 PCBs 경우에는 시료 자체에 산소를 25% 이상 포함하고 있으므로 물이 생성되었다. 폐범퍼의 질소분위기를 제외하고 생성물 중 메틸알코올이 존재함을 알 수 있었으며 이는 연소로부터 생성된 물의 일부로부터 OH가 분해되어 프로펜과 같은 알켄 화합물 및 에탄과 반응하여 메틸알코올로 전환된 것으로 판단된다. 그리고 폐범퍼의 연소시 Table 6으로부터 산소가 존재하는 경우 온도가 증가함에 따른 방향족 화합물이 감소함을 알 수 있다. 이러한 현상은 방향족 화합물을 생성하는 부타디엔 이하의 알켄 화합물이 Diels-Alder 반응에 의하여 방향족 화합물을 형성하기보다는 일부 물로부터 분해된 OH에 의하여 프로펜과 같은 일부 알켄 화합물이 오히려 메틸알코올로 전환되었을 것으로 판단된다. 또한 폐범퍼에서는 질소분위기의 경우 Table 6으로부터 액상 생성물의 성분이 대부분 방향족 화합물임을 알 수 있었다. 폐범퍼의 열분해 및 연소로부터 생성된 액상성분 중에 방향족 화합물의 함량은 벤젠>톨루엔>o-크실렌순으로 나타났으며 PCBs의 경우에 있어서는 액상 생성물중의 방향족 화합물로는 벤젠만이 존재함을 알 수 있었다.

4-2-3. 액상 생성물의 FT-IR 분석

Fig. 6은 열분해 및 연소 반응으로부터 생성된 액상성분의 FT-IR 스펙트럼이다. Fig. 6으로부터 carrier gas내 산소가 존재하는 경우 산소농도에 따른 FT-IR 스펙트럼의 변화가 거의 없는 것을 알 수 있다. 따라서 산소농도에 따른 액상 생성물의 성분 변화는 거의 없는 것으로 판단된다. 그러나 폐범퍼의 경우 질소 분위기에서 산소가 존재하는 경우에 나타나는 $1,220\text{ cm}^{-1}$ 의 C-O band가 나타나지 않았으나 PCBs는 Table 2의 원소분석으로 알 수 있듯이 25% 이상의 산소를 포함하여 질소분위기 조건에서도 $1,220\text{ cm}^{-1}$ 의 C-O band가 나타났다. 또한 GC-MS 분석 결과로부터 FT-IR의 $1,220\text{ cm}^{-1}$ 의 C-O band는 메틸알코올이었으며 질소분위기의 경우 폐범퍼는 메틸알코올이 생성되지 않았으나 PCBs는 메틸알코올이 생성되었다.

액상 생성물의 FT-IR 스펙트럼으로부터 보여지는 $3,050\text{ cm}^{-1}$ 의 band는 CH aromatics stretch band로서 모든 경우에 액상 성분 중에 방향족 화합물이 존재함을 알 수 있었다. $2,950\text{ cm}^{-1}$ 의 band는 모든 탄화수소 화합물에서 나타나는 band로 탄소와 수소 사이의 결합을 나타내며 $1,740\text{ cm}^{-1}$ 의 band는 용매로 사용한 아세톤의 C=O일 것으로 판단된다. 또한 $1,500\text{--}1,600\text{ cm}^{-1}$ 의 회피한 band는 방향족 화합물의 이중 결합에 의해 나타나는 band이다. $1,450\text{ cm}^{-1}$ 의 band는 -CH_2 scissoring band이고, $1,370\text{ cm}^{-1}$ 의 band는 -CH_3 scissoring band이며 그리고 GC-MS 분석을 통하여 반응기의 carrier gas내에 산소가 존재하는 경우와 시료에 산소가 존재할 경우 생성물에 수분이 존재함을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 5에서 액상 생성물에 대한 FT-IR spectrum에서 $3,500\text{ cm}^{-1}$ 에서의 H_2O 에 의한 -OH band가 나타나 있지 않음을 알 수 있는데 이는 H_2O 의 -OH band는 산소의 전기 음성도가 강한 이유로 에너지를 많이 흡수하여 넓은 -OH band를 나타내게 된다. 따라서 이로 인하여 FT-IR 스펙트럼이 오른쪽으로 이동하게 되어 FT-IR 분석에 영향을 미치게 된다. 그러므로 본 연구에서는 보다 정확한 분석을 위하여 전처리 과정을 통하여 $3,500\text{ cm}^{-1}$ 의 -OH band가 나타나지 않도록 하였다. 그 밖의

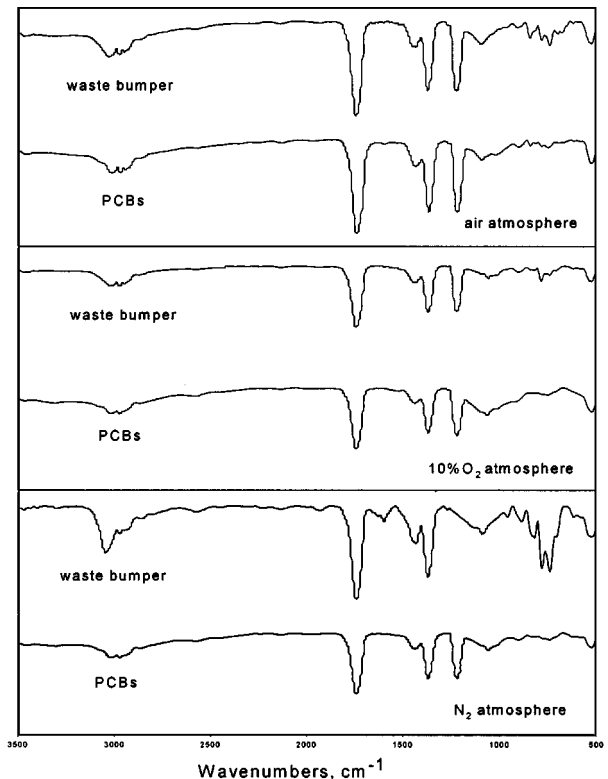


Fig. 6. FT-IR spectrum of liquid product at $1,000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$2,000\text{--}2,500\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 band가 없는 것으로 보아 GC-MS의 분석결과와 함께 액상 생성물 중에는 삼중 결합을 갖고 있는 물질이 생성되지 않았을 것으로 판단된다.

4-2-4. 잔류물의 BET 분석

고무의 보강제로써 가장 널리 쓰이고 있는 카본블랙은 입자경이 $10\text{--}500\text{ }\mu\text{m}$ 정도의 미세한 탄소 분말로서 1915년 영국의 S. C. Mote[13]가 카본블랙을 혼합하면 고무제품의 물성이 크게 향상된다는 사실을 발견한 이래로 각종 고무제품 보강제, 페인트, 플라스틱 그리고 잉크 등의 착색제로 사용되어 왔었으나 최근에 와서는 타이어의 modulus나 wear characteristics를 향상시키기 위해서 사용되고 있다. 현재 타이어 제조 공정시 첨가되는 상업용 카본블랙의 표면적을 살펴보면 그 사용 용도에 따라 대부분 $43\text{--}112\text{ m}^2/\text{g}$ 정도이다. Fig. 4를 보면 알 수 있듯이 PCBs 열분해 및 연소시 상당량의 잔류물이 존재하게 된다. 따라서 이러한 잔류물의 재활용 가능성을 확인하기 위해서 잔류물에 대하여 BET 분석을 하여 표면적과 adsorption total pore volume 측정하였다. Fig. 7은 반응분위기 및 온도변화에 따른 표면적과 adsorption total pore volume을 나타낸 그림이다. 반응온도와 산소농도가 증가할수록 표면적과 adsorption total pore volume은 증가하는 경향을 보였다. 이러한 표면적의 증가 현상은 PCBs의 열분해 및 연소시 반응온도와 산소농도가 증가할수록 시료내의 고정탄소가 더 많이 분해되어 입자의 크기가 작아진 때문으로 사료되나 이에 대해서는 입자의 분석 등 추가의 분석을 통한 확인 실험이 필요할 것으로 판단된다. 공기분위기에서 표면적은 $378\text{--}450\text{ m}^2/\text{g}$, $\text{O}_2\text{--}10\%$ 분위기에서는 $371\text{--}431\text{ m}^2/\text{g}$ 그리고 질소분위기에서는 $365\text{--}423\text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 또한 공기분위기에서 adsorption total pore volume은 $0.2016\text{--}0.2421\text{ cc/g}$, $\text{O}_2\text{--}10\%$ 분위기에서는 $0.1984\text{--}0.2322\text{ cc/g}$ 그리고 질소분위기에서는 $0.1956\text{--}0.2285\text{ cc/g}$ 이었다. 따라서 각종 고무제품의 보강제 및 타이어의 modulus나 wear characteristics를 향상시키는 데 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

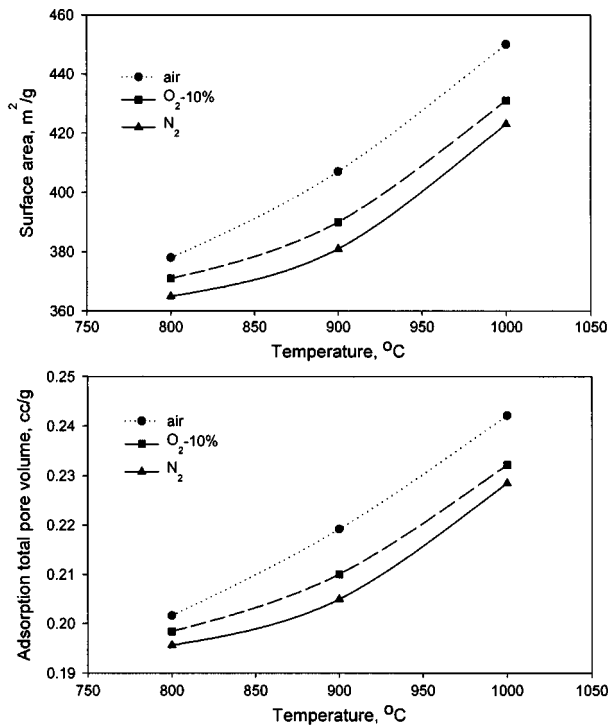


Fig. 7. Surface area and adsorption total pore volume of residue from pyrolysis and combustion of PCBs.

5. 결 론

PCBs와 페범피의 열분해 및 연소 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) TGA를 이용한 질량감소 실험으로부터 페범피의 경우 가열속도가 증가함에 따라 분해 시작온도와 분해 종결온도가 높아짐을 알 수 있었으며 또한 페범피의 경우 질소 분위기에 비하여 공기 분위기에서 보다 빨리 분해가 시작됨을 확인할 수 있었으나 PCBs의 경우에 있어서는 분위기에 따라 거의 영향이 없음을 확인할 수 있었다.

(2) 열분해 및 연소반응의 속도론적 연구를 통하여 페범피의 경우 질소 분위기에서의 열분해 반응에 대한 활성화 에너지값에 비하여 산소가 존재하는 공기 분위기에서의 연소 반응에 대한 활성화 에너지 값이 적게 나타남을 알 수 있었으며 반면에 PCBs는 활성화 에너지 값이 공기분위기와 질소분위기에 거의 비슷함을 알 수 있었다.

(3) 반응 생성물의 수율 분석으로부터 생성된 물질은 대부분 기상 성분임을 알 수 있었다. 또한 페범피는 질소 분위기에서는 반응 온도가 증가할수록 잔류물의 양이 증가하였으나 산소 분위기에서는 오히려 반응 온도가 증가할수록 잔류물의 양이 감소하였으며 산소의 양이 증가할수록 액상 수율이 감소함을 알 수 있었다. 그러나 PCBs는 질소분위기에 반응 온도가 증가할수록 잔류물의 양이 감소하였으며 산소 농도가 증가할수록 잔류물과 액상 수율이 감소함을 알 수 있었다.

(4) 페범피의 반응 생성물의 정량 및 정성 분석으로부터 기상 생성물의 발생률은 에텐>메탄>프로펜>에탄 순으로 나타났으며 액상 생성물의 경우 온도가 감소함에 따라 기상 생성물의 Diels-Alder 반응과 같은 중합 반응에 의하여 방향족 화합물이 증가함을 알 수 있었으나 반면에 PCBs의 경우에 있어서는 반응 생성물의 정량 및 정성 분석으로부터 반응온도와 분위기에 따라 기상생성물의 탄화수소의 종류별 발생률에 약간 변화가 있음을 알 수 있었다. 또한 페범피의 열분해 및 연소로부터 생성된 액상 성분 중 방향족 화합물의 발생률은 벤젠>톨루엔>o-크실렌 순으로 나타났다. 그리고 PCBs의 연소로부터 생성된 방향족 화합물로는 벤젠만이 생성되었으며 반응온도가 감소함에 따라 벤젠의 생성량이 증가함을 알 수 있었다.

(5) 열분해 및 연소로부터 물이 생성된 경우 생성된 물의 일부로부터 OH가 분해되어 에탄 및 프로펜과 같은 알켄 화합물과 반응하여 메틸알코올로 전환됨을 알 수 있었다.

(6) PCBs의 열분해와 연소로부터 생성된 잔류물에 대하여 BET 분석한 결과 반응온도와 산소 농도가 증가할수록 표면적과 adsorption total pore volume이 증가함을 알 수 있었다.

감 사

이 연구는 산업자원부 지원 '98년도 청정생산기술사업 "시멘트킬른을 이용한 유해폐기물 처리기술 개발" 과제의 결과의 일부이며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Mills, M. F., James, R. K. and Antoniuk, D.: "Future Energy Production System. Heat and Mass Transfer Processes," Vol. II, Hemisphere Publishing Corp., Washington, D.C.(1976).
2. Kim, S.: Ph.D. Dissertation, Wisconsin-Madison Univ., U.S.A.(1995).
3. Ghim, Y. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 752(1991).
4. Day, M., Cooney, J. D. and Mackinnon, M.: *Polym. Degrad. Stab.*, **48**, 341(1995).
5. Seo, Y. C., Sim, S. G. and Born, M.: *J. Korea Solid Wastes Engineering Society*, **14**, 741(1997).
6. Gupta, A. K.: *Journal of Energy Resources Technology*, **118**, 189(1996).
7. Murty, M. V. S., Grulke, E. A. and Bhattacharyya, D.: *Polym. Degrad. Stab.*, **61**, 421(1998).
8. Kim, K. H., Oh, J. W. and Yoo, K. O.: *J. Korea Solid Wastes Engineering Society*, **14**, 87(1997).
9. Uddin, M. A., Koizumi, K., Murata, K. and Sakata, Y.: *Polym. Degrad. Stab.*, **56**, 37(1997).
10. Park, S. W., Lee, J. K. and Sul, S. D.: *HWAHAK KONGHAK*, **23**, 125(1985).
11. Cooney, J. D., Day, M. and Wiles, D. M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2887(1983).
12. Ozawa, T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881(1965).
13. Yang, S. J.: MS Thesis, Hanyang Univ., Seoul, Korea(1997).