

高溫 水溶液 中에서 PVC 필름의 分解舉動

†申宣明* · 金鍾和** · 李帥*

*昌原大學校 產業技術研究所, **昌原大學校 工業化學科

Degradation Behavior of PVC Film in Aqueous Solution at Elevated Temperatures

†Shun-Myung Shin*, Jong-Hwa Kim** and Soo Lee*

*Institute of Industrial Technology Chang-won University

**Dept. of Chemical Technology College of Engineering Chang-won University

要 約

폴리염화비닐(PVC) 64.5%, 프탈산디옥틸(DOP) 32.2%, 칼슘-아연 스테아린산 안정제 및 계면활성제 등으로 되어진 PVC 필름을 H_2O , $Ca(OH)_2$ 그리고 H_2SO_4 용액중에서 반응온도 200~250°C, 반응시간 0~12시간으로 수열처리하였을 경우 PVC의 탈염화수소 및 생성되는 탄소질에 관해서 조사했다. H_2SO_4 의 경우에는 탈염화수소가 빨라 250°C, 3시간 이상에서는 탈염화수소율이 거의 100%에 도달했다. 또한 이들의 수열처리에서는 다공질의 탄소질이 생성되었고 온도가 높을수록, 그리고 반응시간이 길수록 이들의 세공경은 작아졌다. $Ca(OH)_2$ 의 경우에는 225°C, 12시간에서는 약 5~10 μm 정도의 세공이 생성되었다. 그리고 H_2SO_4 의 경우에는 5M의 H_2SO_4 로 12시간 처리하였을 경우 약 1 μm 정도가 되었다.

주제어: 폴리염화비닐, 프탈산디옥틸, 수열처리, 탈염화수소, 탄소질

ABSTRACT

The heat treatment of PVC film containing PVC 65%, DOP (Diethyl Phthalate) 32% as plasticizer, Ca-Zn stearates and surface agent was performed under several conditions to study the dehydrochlorination of PVC and char production. In the case of H_2SO_4 , the dehydrochlorination was ca.100% at 250°C for 3h. The char involving the smaller pores was produced with hydro-thermal treatment. The pore size became small with increasing the treatment time and temperature. In the case of treatment with $Ca(OH)_2$, the sizes of pores produced in char were about sever ~10 μm at 225°C for 12h. In the case of H_2SO_4 , the size of pores were about 1 μm in 5M H_2SO_4 for 12h.

Key words: PVC, DOP, Dehydrochlorination, Char, Hydrothermal

1. 서 론

폐플라스틱의 재자원화는 지구온난화 및 이것과 불가분의 관계가 있는 자원·에너지 문제를 해결하기 위해 중요한 과제이다. 근년, 플라스틱의 생산량은 급격히 증가하고 이와 더불어 폐기량도 증가하고 있으나 재이용되고 있는 양은 거의 없는 실정이다. 폐플라스틱은 지

금까지 매립 또는 소각처리 되고 있으나, 처분장이 포화상태에 있을 뿐만 아니라 지구환경보전, 자원·에너지 문제의 관점에서 유효이용의 필요가 높아지고 있으며 물성적(Material), 열(Thermal or Energy) 및 화학(Chemical or Feed-stock)적인 재활용에 관해서 여러 가지 각도에서 연구 되어지고 있다.

PVC의 화학적 재활용으로써, 380°C~450°C의 초임계수에서 산소를 22~27 MPa로 가압함으로 인해 PVC 모노미로써 5% 회수 가능하다는 보고가 있다.¹⁾ 또한 PVC를

* 2001년 1월 4일 접수, 2001년 2월 5일 수리

† E-mail: shin1016@yahoo.co.kr

부가가치가 높은 화학원료로써 회수하는 방법으로써 고온알카리수용액을 가지고, 산소 산화시킴으로써 옥살산 및 벤젠 카르본산 등으로 전환하는 것이 가능하다.^{2,3)}

최근에는 환경문제로써 PVC를 초임계수 중에서 유화(油化)를 할 경우 그리고 용융 알카리 및 알카리 수용액에서 가압열분해 했을 경우에 생성하는 유분은 탄소수 분포가 넓고, 가소제 유래의 물질과 염화수소가 반응해 유기염소화합물이 생성함으로 인해 이들의 재처리를 하지 않으면 안되는 실정이다. 현재 폐플라스틱 유화기술의 개발이 적극적으로 행하여지고 있으며, 일본에서는 약 10% 포함되어 있는 PVC의 대책으로써 열분해에 의한 탈염화수소 공정을 도입하고 있다. 그러나 유기염소화합물이 부생하기 때문에 고온 측매충에서 처리하지만, 고온 장치 내에 있는 HCl의 발생 및 염소화합물의 잔류는 부인 할 수 없으며, 기름의 품질이 저하된다. 그러나 고온수용액 처리는 고가인 화학원료로 전환가능 할 뿐만 아니라 실제로 다이옥신은 검출 되지 않음으로⁴⁾ 재자원화에 있어서 오염물의 발생억제라는 측면에서 유효한 방법이다.

따라서 PVC재료의 Feed-stock 재자원화에 있어서 탈염화수소 거동의 기초적인 연구가 중요함에도 불구하고 속도론적인 연구는 거의 행해지지 않고 있다. 또한 PVC 재료의 분해로써 탄소질화된 잔류물의 유효이용을 전제로써 가소재의 가수분해, 추출 및 탈염화수소에 의해 생성하는 탄소질에 대해서도 거의 연구가 행해지지 않고 있다. 본 연구에서는, 소각에 의해 다이옥신을 생성해 문제가 되고 있는 PVC 필름의 Feed-stock 재자원화를 전제로 하여, PVC의 분해에 있어서 가장 중요한 탈염화수소에 관해서, 고온수용액 중에서 PVC필름의 탈염화수소 및 가소제의 가수분해, 추출 및 탈염화수소에 의해 생성되는 탄소질의 형태 변화에 대한 결과를 보고하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

실험에서는 Table 1에 나타난 조성의 PVC 필름을 사용했다. 이외의 시약은 전부 시판의 특급시약을 사용했다.

2.2. 반응장치

반응에 사용한 회전식 전기로의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 전기로 내부에 알루미늄 블록을 설치해 여

Table 1. Composition of PVC film

Ingredient	Composition (%)
PVC	64.5
DOP	32.2
Epoxy plasticizer	1.29
Surface active agent	1.29
Ca-Zn stabilizer	0.64
UV absorption	0.06

DOP: $C_6H_6(COO_8H_{17})_2$

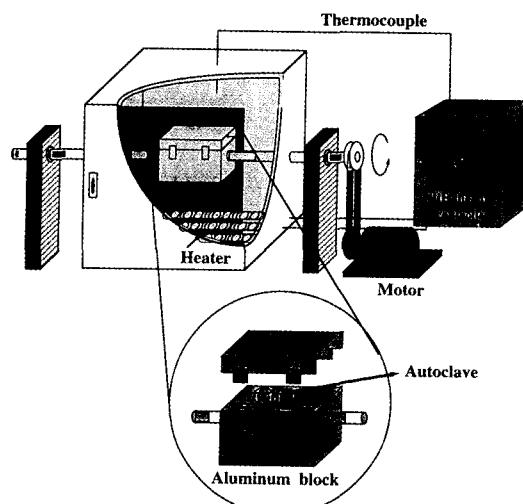


Fig. 1. Electric furnace with a rotating Al block.

기에 스텐레스관을 넣어 이것을 외부에 설치한 모터에 의해 100 rpm까지의 속도로 회전하는 것이 가능하다. 또한 전기로 내부의 온도분포는 $\pm 2^\circ\text{C}$ 이내였다.

2.3. 실험방법 및 분석

내용적 25 ml의 SUS-316 스텐레스관에 $5 \times 5 \times 0.1$ mm로 절단된 PVC 필름 0.2 g과 증류수, PVC필름 중의 Cl에 대해서 $\text{Ca}(\text{OH})_2/2\text{Cl}_{\text{PVC}} = 0.5 \sim 2$ 배 몰량 그리고 1~7M H_2SO_4 수용액 20 ml를 넣고 밀폐후 미리 소정 온도에 보지해둔 알루미늄 블록에 설치해 소정시간 반응을 행했다. 이때 스텐레스관 내부의 온도상승을 미리 측정하여 승온시간을 고려해 250°C에서는 3시간, 225°C에서는 2.5시간, 200°C에서는 2.0시간, 150°C에서는 1.5시간 후를 반응개시점으로 했다. 또한 회전은 스텐레스관설치와 동시에 개시하고, 회전속도는 33 rpm으로 행했다. 소정 시간 후 스텐레스관을 끄집어내어 실온까지 냉각시켜 여과한 후 여과액 중의 염화물이온은

이온크로마토그래프에서 정량하였으며, 잔류물은 감압 건조 후 중량을 측정했다. 또한 원소 분석 및 주사형 전자현미경(SEM) 관찰을 행했다.

2.4. 정의

중량감소율 및 탈염화수소율은 다음과 같이 정의한다.

$$W_L (\%) = [(W_0 - W_t) / W_0] \times 100 \quad (1)$$

$$W_{Cl} (\%) = [(m_{Cl,0} - m_{Cl,t}) / m_{Cl,0}] \times 100 \quad (2)$$

W_L : 중량감소율(%) W_{Cl} : 탈염화수소율(%)

W_0 : 반응전의 PVC 필름 중량

W_t : 반응후의 잔류물 중량

$m_{Cl,0}$: 반응전의 PVC필름 중의 Cl의 몰수

$m_{Cl,t}$: 시간에 있어서 반응생성액중의 Cl⁻의 몰수

3. 결과 및 고찰

3.1. PVC 필름의 중량 감소율

고온 수용액 중에서 PVC 필름은 먼저 가소제의 가수분해와 동시추출(이하 가수분해·추출로 약칭함)로 인해 중량 감소를 일으키고, 계속해서 탈염화수소가 진행되어 한층 중량이 감소한다. 따라서 먼저 전체 중량감소 거동을 조사하고 이것으로부터 탈염화 수소에 의한 중량감소값을 빼면 가소제의 가수분해·추출 거동을 아는 것이 가능하다.

3.1.1. 수중에서의 분해거동

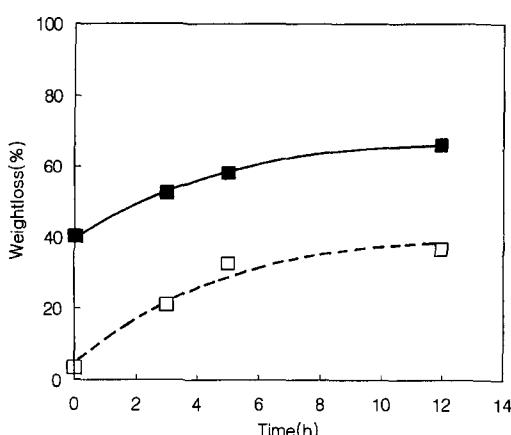


Fig. 2. Weightloss curves of PVC film in water at 250°C.
Temp./°C : observed weight loss (obsd.) : ■ 250°C
Calculated value due to the dehydrochlorination (calcd.) : □ 250°C

250°C 수중에 있어서 중량 감소율의 측정치(이하 중량 감소율로 약칭함)와 탈염화수소율만으로 예상되어지는 중량감소율의 계산치(이하 계산치로 약칭함)를 비교하여 Fig. 2에 나타내었다.

중량감소율은 온도가 높을수록 반응시간이 길수록 높았다. 250°C에서는 PVC 필름이 빠른속도로 분해가 되어 0 h에서도 중량감소율은 40%에 달했다. 또한 중량감소율은 계산치보다 높았으며 이들의 차는 모든 반응시간에서 거의 일정했다. 이것은 PVC 필름 중의 가소제(DOP)가 가수분해·추출되고 이후 PVC의 탈염화수소가 진행된 것을 시사한다.

3.1.2. Ca(OH)₂ 용액중에서 분해거동

Fig. 3에 225°C, $\text{Ca}(\text{OH})_2/2\text{Cl}_{\text{PVC}}=0.5\sim 2$ 배 몰량에 대한 중량감소율과 계산치의 곡선을 나타내었다.

중량감소율은 반응시간과 더불어 직선적으로 증가하였으며 알카리의 영향은 받지만, 몰비에는 거의 무관하며 0 h에서는 약 20%에 달했다. 이것은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 포화상태에 있기 때문으로 사료되어진다. 또한 중량감소율과 계산치의 차는 0 h에서 약 20%, 반응시간과 더불어 이들의 차는 조금씩 커지며 12 h에서는 약 30%에 달했다. 이것은 DOP가 거의 가수분해 및 추출된 것을 시사한다.

3.1.3. H₂SO₄용액중에서 분해거동

Fig. 4에 225°C, 1~7M H₂SO₄에 있어서 중량감소율과 계산치를 나타내었다. 도면에 나타난 바와 같이 중량감소율은 계산치(점선)보다 높고 중량감소율은 0 h에서도 거의 30~43%에 달했으며 이후에는 서서히 증가

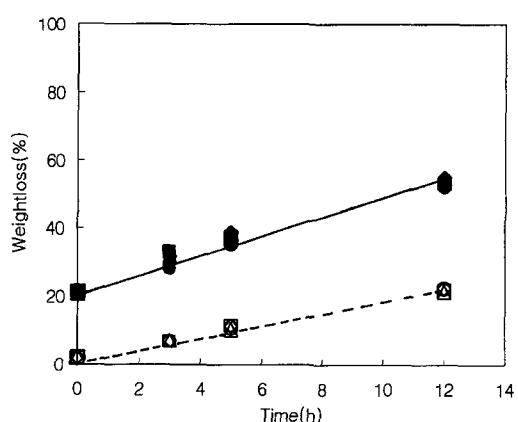


Fig. 3. Weightloss curves of PVC film in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at 225°C.
 $\text{Ca}(\text{OH})_2/2\text{Cl}_{\text{PVC}}$: obsd. : ● 0.5, ■ 1, ◆ 1.5, ▲ 2
calcd. : ○ 0.5, □ 1, ◇ 1.5, △ 2

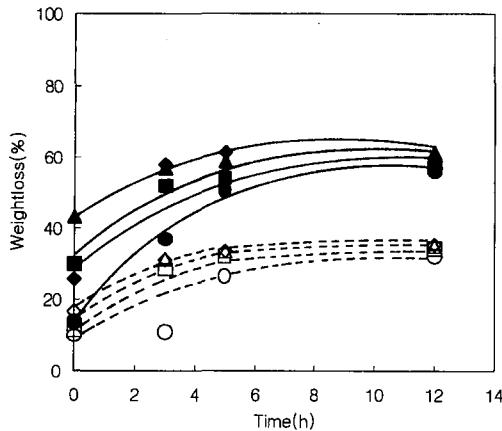


Fig. 4. Weightloss curves of PVC film in H_2SO_4 at 225°C .
 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{M}$: obsd.: ● 1, ■ 3, ◆ 5, ▲ 7
calcd.: ○ 1, □ 3, △ 5, ▽ 7

해 60%대에서 거의 일정하게 유지되었다.

3.2. PVC 필름의 탈염화수소

3.2.1. 수중에서의 탈염화수소거동

Fig. 5에 200°C , 225°C 및 250°C 의 수중에 있어서 시간 변화에 따른 PVC 필름의 탈염화수소율을 나타내었다. 200°C , 0 h에서는 거의 탈염화수소가 진행되지 않으나, 반응시간과 더불어 증가해 12 h에서는 약 7%였다. 또한 225°C , 0 h에서는 5%에 달했으며, 3, 5 및 12시간에서는 각각 2, 32 및 57%로 증가했다. 또한 250°C 에서는 0 h에서는 10%에 달했으며, 이 이후에 탈염화

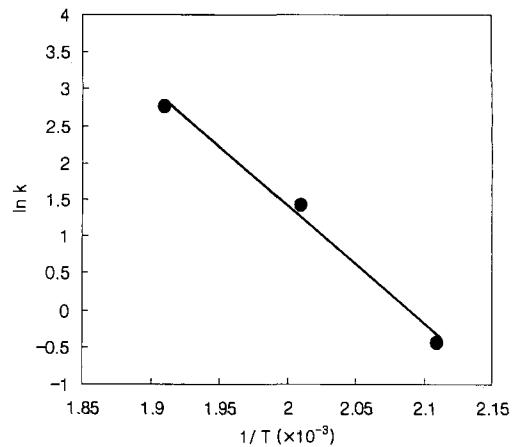


Fig. 6. Arrhenius plot of the apparent rate constant for PVC film in water.

수소율은 급격히 증가해 3, 5 및 12 h에서는 각각 62, 89 및 91%였다. 도면에서 볼수 있듯이 수중에서의 탈염화 수소는 탈염화수소율 X에 대해서 0차 반응으로 진행되고, 이 속도는 다음과 같이 나타낼수 있다.

$$X = kt \quad (3)$$

X : 탈염화수소율 (%), k : 겉보기 속도상수, t : 시간(h)

Fig. 5의 직선의 기울기로부터 얻어진 외연상의 속도 정수 k의 아레니우스 값을 Fig. 6에 나타내었다. 이 값들은 도표상에서 거의 직선이며, 이 기울기로부터 얻어진 탈염화수소 반응의 외연상 활성화 에너지는 약 32

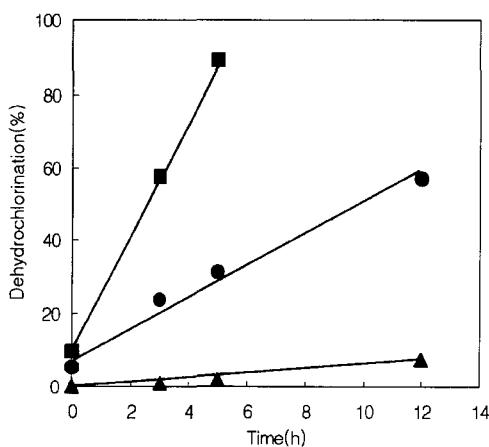


Fig. 5. Dehydrochlorination curves of PVC film in water.
Temp./°C: ▲ 200, ● 225, ■ 250

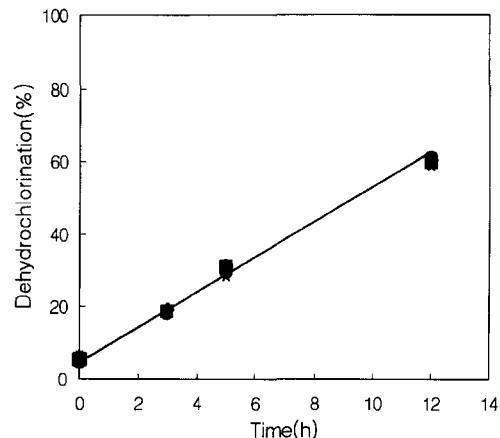


Fig. 7. Dehydrochlorination behavior of PVC film in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at 225°C .
 $\text{Ca}(\text{OH})_2/2\text{Cl}_{\text{PVC}}$: obsd.: ● 0.5, ■ 1, ◆ 1.5, ▲ 2

kcal/mol^o]였다.

순수PVC 분말의 경우도 탈염화수소는 탈염화수소율 X에 대해 0차 반응으로 진행되고, 외견상의 활성화에 너지는 약 46 kcal/mol^o로 각각 다른 값이 얻어졌다. 원인은 반응후에 생성하는 탄소질의 형태가 급격히 변화할 뿐만 아니라 PVC 재료중의 첨가제가 크게 영향을 미치는 것으로 사료되어진다.

3.2.2. Ca(OH)₂수용액중에서의 탈염화수소거동

Fig. 7 에는 탈염화 수소율의 시간 변화를 나타내었다. 탈염화수소율은 225°C, 0 h에서는 5~7%에 달하였으며 이후 반응시간과 더불어 직선적으로 증가해 Ca(OH)₂농

도에 관계없이 물의 경우와 거의 다르지 않았다. 이는 Ca(OH)₂의 용해도가 상온에서는 100 g에 대해 0.126 g이며 Ca(OH)₂/2Cl_{PVC}=0.5~2 당량에 있어서는 Ca(OH)₂가 포화상태로 있기 때문이라고 사료되어진다.

3.2.3. H₂SO₄수용액중에서의 탈염화수소거동

Fig. 8 과 9에 225°C, 250°C 1~7M H₂SO₄에 있어서 탈염화수소율의 시간변화를 나타내었다. 225°C 및 250°C, 3M H₂SO₄에 있어서 탈염화수소율은 승온중에

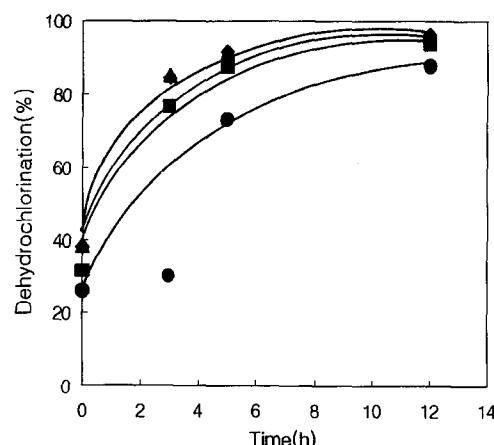


Fig. 8. Dehydrochlorination behavior of PVC film in 1~7M H₂SO₄ at 225°C.
H₂SO₄/M : obsd.: ● 1, ■ 3, ◆ 5, ▲ 7

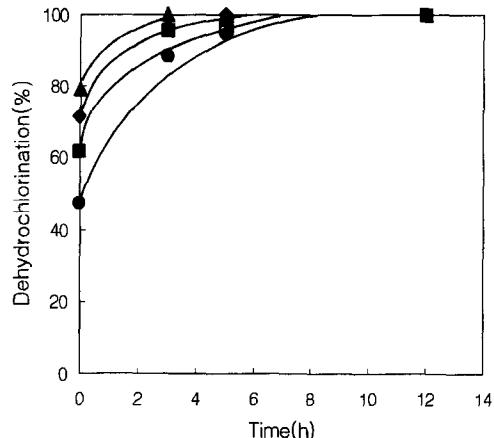
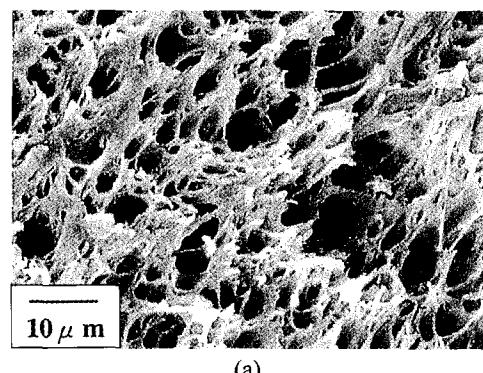
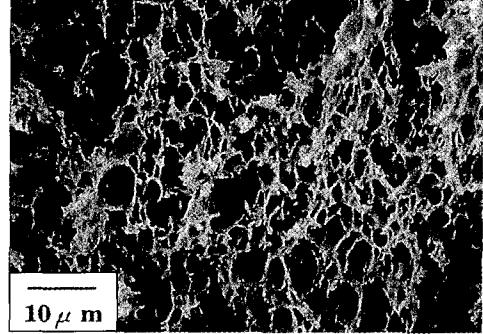


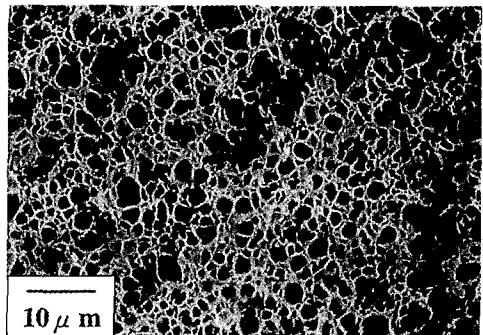
Fig. 9. Dehydrochlorination behavior of PVC film in 1~7M H₂SO₄ at 250°C.
H₂SO₄/M : obsd.: ● 1, ■ 3, ◆ 5, ▲ 7



(a)



(b)



(c)

Fig. 10. SEM photographs of residuals at 225°C in Ca(OH)₂.
(a) : 0 h, (b) : 3 h, (c) : 12 h

Table 2. Ultimate analysis, atomic ratio and the degree of dehydrochlorination of residues in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at 225°C

t/h	Elemental Analysis (wt%)				Atomic ratio			D.H. (%)
	C	H	Cl	O ^a	H/C	Cl/C	O/C	
0	44.80	5.83	46.32	3.05	1.56	0.35	0.05	5.3
3	44.42	5.54	46.67	3.37	1.50	0.36	0.06	18.6
5	45.06	5.57	47.06	2.31	1.48	0.35	0.04	30.7
12	53.02	6.14	34.47	6.37	1.39	0.22	0.09	56.9

^a: difference

D.H. : Dehydrochlorination

서 각각 39%, 62%에 달했으며 3, 5 및 12 h 225°C 에서는 각각 77, 88 및 94%, 250°C 에서는 각각 약 96, 97 및 100%이었고, 온도가 높으면 높을수록 탈염화수소율은 높았다.

3.3. 잔류물의 형태 및 조성

3.3.1. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 경우

3.3.1.1. 분해과정의 SEM관찰

225°C , $\text{Ca}(\text{OH})_2/2\text{Cl}_{\text{PVC}}=1$ 인 경우 0~12 h에 있어서 잔류물의 SEM사진을 Fig. 10에 나타내었다. OH 에서도 큰 세공이 있으며, 탈염화수소율은 약 5%임으로 인해, 이들은 PVC 필름 중의 DOP의 가수분해·추출에 의해 생성되어진 것으로 사료된다. 이것은 물 및 NaOH 와 마찬가지로⁶⁾ 분산매의 DOP가 필름의 가열과정에서 구상으로 응집해 더욱 더 가수분해·추출되어, 이 이후로 세공이 되는 것을 나타낸다. 또한 3~5 h까지는 DOP의 가수분해·추출이 끝나고, 12 h에서는 세공경은 작게되어 약 3~8 μm 정도가 되었다. 이것은 PVC 기질이 탈염화수소에 의해 수축함으로 인해 탈염화수소에 의해 생성되었다고 사료되어지는 세공이 전체적으로 보였다.

3.3.1.2. 원소분석치

Table 2에 225°C , $\text{Ca}(\text{OH})_2/2\text{Cl}_{\text{PVC}}=1$ 인 경우에 있어서 잔류물의 원소분석값과 탈염화수소율을 나타내었다. 탄소질화된 잔류물의 H/C값은 1.56에서 1.39까지 저하되었으며, 탈염화수소에 의해 폴리엔이 생성되었을 경우의 값(H/C=1.00)에 접근했다.

3.3.2. H_2SO_4 의 경우

3.3.2.1 분해과정의 SEM관찰

Fig. 11은 225°C , 5M H_2SO_4 , 0, 3, 12 h에 있어서 잔류물의 SEM 사진들이다. 0h에 있어서는 NaOH 의 경우와 마찬가지로⁶⁾PVC 필름 중의 DOP가 가수분해·추출되어 생성되어진 3 μm 정도의 세공이 관찰되었다. 그러나 3 h 이상에서는 더욱 더 탈염화수소가 급격히

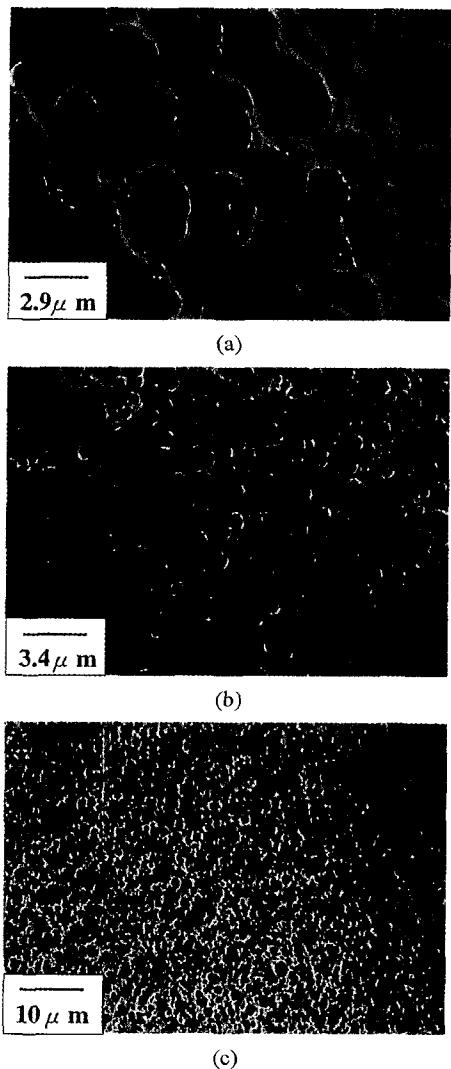


Fig. 11. SEM photographs of residuals at 225°C in 5M H_2SO_4 .
(a) : 0 h, (b) : 3 h, (c) : 12 h

Table 3. Ultimate analysis, atomic ratio and the degree of dehydrochlorination of residues in 5M H₂SO₄ at 225°C

t/h	Elemental Analysis (wt%)				Atomic ratio			D.H.
	C	H	Cl	O ^a	H/C	Cl/C	O/C	(%)
0	49.76	6.16	30.36	13.72	1.42	0.21	0.21	31.3
3	63.45	6.76	11.40	18.39	1.28	0.06	0.22	84.9
5	77.92	7.85	6.71	7.52	1.21	0.03	0.07	91.5
12	73.75	7.04	3.79	15.42	1.15	0.02	0.16	95.5

^a : difference

D.H. : Dehydrochlorination

진행됨으로 인해 생성되어진 세공이 전체적으로 관찰되었고 반응시간이 길면 길수록 세공경은 작아지고, 12 h에서는 약 1 μm정도가 되었다.

황산의 경우는 Ca(OH)₂의 경우와 같이 PVC필름이 응집해 내부에는 세공이 넓은 범위로 존재했다. 특히 Ca(OH)₂의 경우와 비교해 황산의 경우가 응집형태의 크기가 적었다. 이것은 탈염화수소율이 높을수록 PVC 기질이 수축하였기 때문이라고 사료되어진다.

3.3.2. 원소분석치

Table 3에서 225°C, 5M H₂SO₄ 중에 있어서 반응시간에 대한 잔류물의 원소분석치 및 탈염화 수소율을 나타내었다. 탈염화수소는 0 h에서도 진행됨으로 인해 31.3%에 도달했다. 또한 탄화도는 탈염화수소율이 높으면 높을수록 높았다. H/C값은 1.49에서 1.15까지 저하해, 탈염화수소에 의해 폴리엔이 생성되었을 경우의 값(H/C=1.00)에 접근했다. Cl/C값도 0.21에서 0.02로 저하한 것은 고도로 탈염화수소가 진행한 것을 나타내어 준다.

4. 결 론

이상 본 연구의 결과를 나타내면 다음과 같다.

- 황산, 물 그리고 Ca(OH)₂에 있어서 PVC 필름의 중량감소율은 시간의 경과 및 온도의 상승과 더불어 증가했다.
- 고온수용액 중에 있어서 탈염화수소율은 물 및 Ca(OH)₂의 경우 탈염화수소 속도가 느렸다. 반면 H₂SO₄의 경우는 탈염화수소 속도가 빨랐으며, 250°C, 3 h 이상에서는 거의 100%에 달했다.
- PVC 필름의 수열처리에서는 다공질의 탈소질이 생성되었고, 반응온도가 높고 시간이 길수록 세공경은 적어지고 물과 Ca(OH)₂ 수용액보다 황산 수용액이 세공경이 적어졌는데 12 h의 처리에서는 약 1

μm정도였다.

참고문헌

- S. Lee, M. A. Gencer, K. L. Fullerton, F. O. Azzam: U.S. Pat., 5386055 (1995).
- 吉岡敏明, 安田眞也, 川村邦男, 佐藤次雄, 奥脇昭嗣, “高温アルカリ水溶液におけるポリ塩化ビニル粉末の酸素酸化”, 日本化學會, 1, 532 (1992).
- T. Yoshioka, K. Furukawa, S. Yasuda, T. Sato, A. Okuwaki, “Chemical Recycling of Poly (Vinyl Chloride) to Oxalic Acid and Benzenecarboxylic Acids by Oxygen Oxidation in Alkaline Solutions at High Temperatures” The 2nd Int. Symp. on East Asian Resources Recycling Technology, 100 (1993).
- T. Yoshioka, A. Hasome, S. Watanabe, S. M. Shin, A. Okuwaki and H. Mametsuka, “Determination of Oxalic Acid and Benzenecarboxylic Acids from PVC Materials by Oxygen Oxidation in NaOH Solutions at Elevated Temperatures” Proc., The 2nd Int., Conf. Solvo-Thermal React., 18 (1996).
- 渡辺修一, 申宣明, 吉岡敏明, 奥脇昭嗣, “高温水溶液中におけるPVC粉末の脱塩化水素” 資源素材學會, p75, (1996).
- 申宣明, 吉岡敏明, 奥脇昭嗣, “農業用ポリ塩化ビニルフィルムの高温水溶液處理における分解舉動と生成する炭素質の特性” 廃棄物學會論文誌, 9, 141 (1998)

**金鍾和**

- 1990년 오사카대학 화학공학과
공학박사
- 현재 창원대학교 공업화학과 교수