

열분해/연소-기체크로마토그래피를 이용한 고분자들의 혼합 연소시 생성되는 유기염소화합물의 분석

김만구 · 권영진 · 남성현
강원대학교 환경학과

Analysis of Chlorinated Organics in Co-Combustion of Polymers by Pyrolysis/Combustion-Gas Chromatography

Man Goo Kim, Young Jin Kwon and Sung Hyun Nam
Department of Environmental Science, Kangwon National University
Hyoja-dong, Chunchon, Kangwon-do 200-701, Korea

One of the major source of chlorine is the waste polyvinylchloride(PVC) contained in the municipal solid waste materials. Although only one kind of plastic does not produce any toxic by-product at the combustion process, it is quite possible that toxic chlorinated by-products can be produced from waste plastic during the incineration process. The aim of this study was to investigate what kinds of chlorinated by-products can be produced at the co-combustion of plastics with PVC and what is the synergistic effect of metal chlorides during the formation of chlorinated by-products.

Curie-point pyrolysis/combustion chamber was developed which was well designed for the study of combustion by products. Sub-micrograms of plastics were burned in the chamber and then the exhausted combustion gases were trapped with an adsorption tube packed with Tenax GR. The trapped combustion gas were cryofocussed by "purge-and-trap" device and successively analyzed by GC/MSD. A chromatogram of mixed plastic sample (Polystyrene + PVC, Polyethylene + PVC, etc.) showed a lot of chlorinated organic compounds such as chlorobenzenes, chlorotoluenes, chlorostyrene, benzylchloride and so on. Metal chloride accelerated the formation of dioxin precursor such as chlorobenzene and chlorinated organic compounds by the combustion of polystyrene and/or polyvinylchloride. Copper chloride exerted the most catalytic effect compared to the ferric chloride and tin chloride.

Key words : waste plastic, polyvinylchloride, pyrolysis, co-combustion.

1. 서 론

고분자 물질은 견고하며, 가볍고, 쉽게 변질되지 않으며, 가공이 용이한 물리적 특성을 가지고 있어, 각종 용기류나 포장재 및 금속, 목재 등의 대체재로서 각종 생활용품에서 산업용품에 이르기까지 광범위하게 사용되고 있다. 생활 및 산업현장에서 발생하는 폐고분자 물질의 양은 점점 증가 추세란 점을 감안하면, 유해물질을 환경 중으로 배출시키지 않고 적절한 방법으로 처리하는 것이 현재 우리 사회의 중요한 과제로 부각되고 있다.

현재 폐기물의 처리는 매립과 소각에 의존하고 있는 실정이다. 환경부¹ 자료에 의하면 1997년도 폐기물처리는 대부분 매립(38.2%)에 의존하고, 소각은 11,365 톤/일로서 전체 처리량의 5.8%를 차지하였다. 매립처리 할 경우, 폐고분자 물질은 부피가 크고 썩지 않기 때문에 매립지의 공간을 많이 차지한다. 또한 매립지 내의 수분 및 염소의 이동을 저해하여 폐기물의 조속한 안정화를 지연시키며, 폐고분자 물질에 함유된 중금속과 유해성분이 용출되어 분해미생물의 활동을 저하시킨다. 소각 처리하는 경우에도 폐고분자 물질의 첨가제 속에 함유

된 각종 유기물질과 중금속 및 기질 자체에 함유되어 있던 벤젠계 유기물이나 염소 등이 대기중으로 방출된다. 특히 폐기물 처리법 상에는 배출가스의 제어시설이 있는 연소시설 이외에서는 소각처리가 금지되어 있으나, 쓰레기 종량제가 실시된 후 가연성 폐기물인 폐고분자 물질을 노천에서 불법으로 소각하는 사례가 많다. 더욱이 최근에는 생활용품이나 공업제품들이 다양한 소재로 제조되어 여러 가지 고분자 물질과 함께 목재, 종이, 석면, 금속 등이 혼합되어 소각되거나 부적절하게 폐기되는 사례가 매우 많다. 특히 제품화된 후 폐기되는 고분자 물질들은 육안으로 종류를 식별하기 매우 어려워, 정규 소각장에서도 종류에 관계없이 함께 소각 처리하고 있다. 기질이 다른 고분자 물질이 혼합되어 소각처리 되는 경우에는 단독으로 소각처리 될 때보다 복잡한 연소 물질을 배출하게 되며, 특히 벤젠고리를 포함한 물질과 염소를 포함한 물질을 함께 소각할 때는 벤젠보다 더 독성이 강한 클로로벤젠류나 다이옥신류가 발생할 가능성이 매우 높다. 고분자물질의 열분해 생성물에 관해서는 오래 전부터 열분해-기체 크로마토그래피(Py-GC)나 열분해-질량분석기(Py-MS)를 이용한 연구가 활발히 진행 중이다.² 그러나 Py-GC나 Py-MS를 이용한 연구는 질소(N₂), 헬륨(He)과 같은 비활성 기체 중에서 생성된 고분자의 열분해 생성물로 연소과정에서 생성되는 물질과는 매우 다르다.

소각과정에서 발생하는 연소 생성물의 생성 메카니즘은 매우 복잡하고 어떤 관점과 기초를 가지고 생성 메카니즘과 생성 경로를 연구하느냐에 따라 얻어지는 결과는 매우 다르게 나타난다.³ 정확한 기준이 제시된 바는 없지만, 현재 외국의 연구 추세는 물리화학적 이론을 배경으로 하여 열역학과 반응속도론 및 분자의 전자상태를 기초로 한, 반응 기작과 반응성을 중심으로 하는 연구,⁴ 고도의 분석기술을 이용한 동족체나 이성질체 분포의 해석으로부터 마크로한 반응경로를 검토하여 반응 생성물의 예측과 반응조건을 검토하는 연구,⁵ 그리고 처리 공학적인 입장에서 반응거동을 실측하고 직접 탐색하여 처리장치와 관련시켜 처리 특성을 밝히는 연구,⁶ 등으로 나눌 수 있다.

폐고분자(플라스틱)의 열분해-연소에 관한 외국의 연구동향은 주로 염소를 포함한 물질에 집중되어 있다. Polyvinylchloride(PVC)와 같은 chlorinated hydrocarbon의 연소 시 생성되는 HCl, CH₃Cl, CO 등의 연소조건에 따른 생성량과 반응 메커니즘 기작의 규명 등이 대표적이다.⁷ 이는 도시의 쓰레기 중 플라스틱이 차지하는 염소의 기원이 높고,⁸ 염소계 플라스틱으로 PVC가 다량 사용되고 있기 때문이다. 일본에서 도시 쓰레기 중 플라스틱 종류별 혼입률의 조사에 따르면 PVC계의 혼입률이 1% 정도로서⁹ 도시 쓰레기 중에서 염소의 발생원으로서 큰 비중을 차지하고 있기 때문이다. PVC의 열분해에 관해서는 종래부터 많은 연구를 하였으나,¹⁰ 물성이나 구조, 분해 메커니즘 등을 밝힐 목적의 기초적인 연구가 대부분이었다. 요즈음은 폐플라스틱의 처리와 에너지 자원의 확보가 부각되어 재활용 혹은 유화나 가스화에 중점을 둔 연구가 진행되고 있다.¹¹

최근에 폐플라스틱의 열분해-연소과정에서 발생하는 물질로서 가장 주목을 받고 있는 것은 다이옥신(dioxin)이다. 다이옥신은 1962년 베트남 전쟁시 사용한 고엽제(2,4-D 와 2,4,5-T의 혼합물, Arent Orange)에 불순물로 포함되어, 베트남에 기형아가 많이 출생되는 등 큰 문제로 비화되어 잘 알려진 물질이다.¹² 1977년에는 Olie와 Hutzing¹³이 도시쓰레기 소각장의 비산 먼지 중에서 다이옥신을 검출한 이후 캐나다, 미국, 유럽 등에서 활발한 연구가 시작되었다. 일본에서도 1983년 Tachikawa¹⁴ 등이 도시쓰레기 소각장의 비산먼지에서 다이옥신을 검출한 이후 후생성의 지원 아래 5년간의 연구 결과, 1990년 말에 다이옥신류 발생 방지등 가이드라인이 만들어 졌다.¹⁵

고분자물질의 열분해 생성물은 열분해 온도에 따라 단량체(monomer), 이량체(dimer), 삼량체(trimer) 등과 단량체가 더욱 분해된 조각들 및 이들이 상호간에 반응하여 생성된 2차 생성물 등으로 분류가 가능하다. 이들의 비율은 전적으로 열분해 온도에 의존한다. 이러한 각 고분자 물질의 열분해 생성물들은 이미 수행된 연구들에 의해 잘 알려져 있다. 그러나 이렇게 열분해된 생성물이 연소 과정에서 어떤 물질로 변환되는지에 관해서는 아직 충분한

연구가 이루어지지 않았다. 그러므로 본 연구에서는 플라스틱의 열분해 생성물과 연소 생성물의 차이점, 연소율 및 PVC와 다른 플라스틱들이 혼합 연소될 때 새로이 생성되는 염소화합물에 대하여 고찰하였다.

2. 연구방법

본 연구에서 사용된 장치는 off-line pyrolysis/combustion, thermal desorption and cryogenic trap과 GC/MSD로 구성되었다. Fig. 1에서 나타낸 것 같이 플라스틱을 열분해/연소시킨 후 흡착관에서 연소가스를 채취한다. 채취한 연소가스는 흡착관에서 열탈착하여 좁은 밴드로 저온 농축한 후, GC/MSD에 주입하는데 이 과정은 online으로 진행된다.

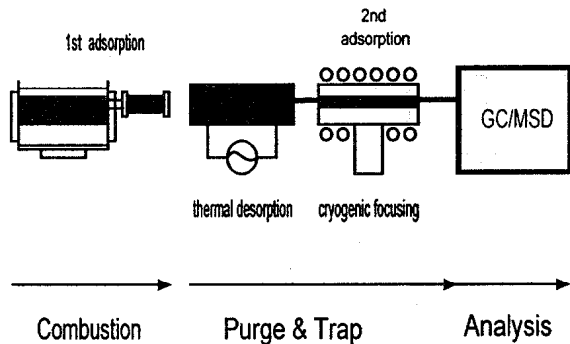


Fig. 1. Experimental procedure.

2.1. 열분해/연소 장치의 제작

열분해 연소 장치의 주요 부품인 연소관과 연소 코일 세트는 일본분석공업사로부터 입수하여 실험실에서 제작하였다. 제작한 열분해/연소장치는 발진전원부, 공기 유입조절부, 열 분해부, 연소부 및 연소가스 채취부로 구성되었다(Fig. 2). 발진기(oscillator)는 curie-point pyrolyzer(JHP-3, Japan Analytical Industry)의 전원을 이용하였다. 외부 유도코일은 직경 3mm 구리선을 길이 10cm, 내경 3cm가 되게 둥글게 말아 사용하였다. 시료 주입부는 스테인레스로 제작하였고, 주입부의 선단은 석영으로 되어 있으며, 시료를 찢 파이로호일(pyrofoil)을

고정시킬 수 있는 홈이 있다. Igniter는 직경 1mm의 니크롬선으로 되어 있다. 시료를 찢 파이로호일의 끝 부분에 위치시켰고 트랜스포머를 사용하여 전압을 5V로 변환하여 1000°C 정도를 유지하였다.

연소가스를 채취하는 흡착관(stainless steel tube, 4.7mm i.d., 6.45mm o.d., 100mm length)은 흡착제(Tenax TA, 0.23g)를 채우고 유리솜(glass wool)으로 고정시켰다. 연소관은 고온에서 사용 가능한 석영관을 사용하였고, line heater를 감아 120°C로 가열하였으며 외부에는 단열제를 감아 보온하였다.

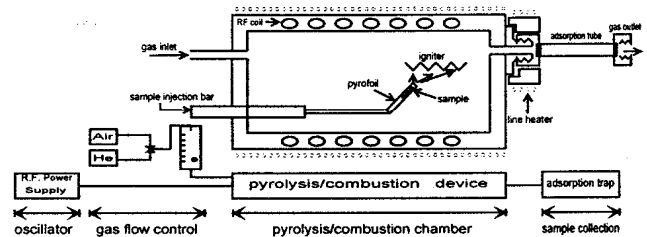


Fig. 2. Schematic diagram of pyrolysis/combustion chamber.

2.2. 분석방법

2.2.1. 시료의 전처리

PVC는 Tetrahydrofuran(0.3mg/ml), PS는 benzene(0.3mg/ml), 금속 염화물은 각 금속 염화물에서 Cl의 함량이 (0.3wt-% in methanol)으로 녹여, 시료 용액을 제조하였다. 파이로 호일은 보트형으로 접어서 가열판 위에서 미리 예열하였다. 각 시료 용액은 마이크로 피펫을 사용하여 예열된 파이로 호일 안에 시료 용액을 넣어 용매를 휘발시킨 후 접어서 사용하였다. 혼합 시료 제조 시에도 이와 동일한 방법으로 하였다.

시료가 들어있는 파이로 호일 앞 부분을 계단 모양으로 접어 열분해된 시료가 연소 코일을 향하게 하고 뒤로 역류되는 것을 방지하였다.

2.2.2. 분석단계

연소 반응은 두 단계로 나눌 수 있다. 반응관 내에서 764°C 파이로호일을 이용하여 시료를 열분해시킨 후, 이어서 미리 가열된 필라멘트로 열분해된 시료를 공기 속에서 점화하여 연소시켰다. 필라멘

트가 파이로호일 보다 늦게 설정 온도에 도달하므로, 파이로호일을 유도화 가열하기 3초 전에 필라멘트에 전류를 흘려 미리 가열하였다. 그 후 파이로호일을 7초간 가열하여 열분해/연소시켰다. 열분해 생성물은 연소관 입구로부터 공기를 200 ml/min으로 흘려주면서 점화기 필라멘트에 전류를 흘리지 않고 시료를 싣은 파이로호일만을 유도화 가열하여 생성되는 생성물을 얻은 것이다. 열분해/연소되는 동안에 공기를 200 ml/min으로 흘려주었다. 연소관에서 생성된 가스는 주입공기와 함께 연소관 뒤에 연결된 흡착관으로 이동하여 채취된다. 열분해/연소 후에는 공기의 공급을 중단하고 퍼지가스(purge gas)로 헬륨을 100 ml/min의 유속으로 1분간 흘려, 흡착관 내의 공기와 수분을 제거하였다. 흡착관에 채취된 열분해/연소 생성물은 200 °C로 가열된 알루미늄 블럭에서 20 ml/min의 질소가스로 탈착하여 저온 농축장치(JHS-100, Japan Analytical Industry)에 5분간 농축시켰다. 열 탈착된 열분해/연소 생성물은 퍼지가스와 함께 액체질소를 이용해 -40°C로 냉각시킨 저온농축관(석영, 길이 120 mm, 내경 2 mm, Tenax TA(60/80 mesh, GL Science Ltd., Japan) 40 mg 충전)에 저온 농축되었다. 그리고 저온 농축된 열분해/연소 생성물들을 유도화 가열하기 전에 저온 농축부의 액체질소 공급을 중단하고 저온 농축관의 앞뒤를 막은 후 20°C까지 해빙하였다. 이러한 해빙 단계를 거치는 것이 액체 질소의 공급이 중단된 직후 바로 유도화 가열하는 것보다 재현성 있고 좁은 폭의 피크를 갖는 크로마토그램을 얻을 수 있다. 석영 저온 농축관 안에는 강자성체 박막이 들어있어 255°C로 20초 동안 저온 농축된 열분해/연소 생성물을 신속히 유도화 가열(Curie-point heating)하여 He 이동상 기체와 함께 기체크로마토그래프(GC 5890 serie II, Hewlett-packard, U.S.A)에 주입하였다. 열분해/연소 생성물은 stainless steel capillary column(UA-PY1, equivalent with DB-1, i.d. 0.25 mm, 30 m long, 0.25 μ m film thickness, Frontier Lab., Japan)에 1 : 25의 split 비로 주입하였다. 컬럼오븐 온도는 30°C에서 2분간 유지시킨 후 350°C까지 10 °C/min의 속도로 승온하였다. 기체크로마토그래프는 질량분석기(JMS-AM 150, JEOL Japan)에 연결하여 피크

를 검출하였다. 질량분석기는 EI mode에서 70eV 이온화하여 m/z 35에서 400까지 400 ms의 scan 속도로 분석하였다. CI 모드에서는 iso-butane을 반응 기체로 사용하였다. 자세한 분석조건은 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Operating conditions of the pyrolysis/combustion and thermal desorption-cryogenic concentration-GC/MSD.

<i>Pyrolysis/Combustion</i>	
Chamber	Curie-point type(CG-77, JAI)
Temperature	pyrolysis 764 °C for 7 sec, combustion 7 sec
Adsorption tube	Stainless tube(i.d. 4.7mm, 100mm long) packed with Tenax-TA (60/80 mesh, 0.23 g)
<i>Purge & Trap</i>	
Instrument	Curie-point type (JHS-100, JAI)
Purge	Purge 200°C, (N ₂ , 20 ml/min, 5 min)
Coolant	Liquid-N ₂ (-40 °C)
Concentration tube	Quartz tube(127mm long, i.d. 2.3mm) Packed with Tenax-TA (60/80 mesh, 40mg)
<i>GC/MSD</i>	
Gas Chromatograp	HP-5890 series II
Column	Stainless steel Capillary(UA-PY1, Frontier lab)
Carrier gas	He, 1 ml/min
Temperature	30 °C(2 min)-10 °C/min-350 °C (10 min)
Mass spectrometer	Quadrupole(JMS-AM 150, JEOL)
Ionization	EI(70 eV) NCI(Regent gas : iso-butane)
Scan	m/z 35 to m/z 400, 400 ms/scan

2.3. 시 약

실험에는 고분자 Polyscience사의 표준물질인 PS (Poly styrene), PE(poly ethylene), PVC(Poly vinylchloride)를 사용하였다. 공기, 질소, 헬륨은 99.999%의 고순도를 사용하였다. 열분해용 파이로호일은 일본분석공업사에서 구입하였다. 염화구리, 염화철, 염화주석(CuCl₂, FeCl₂, SnCl₂, Shinyo pure chemical Co. LTD, Japan)은 99.85%의 메탄올

(A.R. grade, Hayman Limited, England)에 녹여 사용하였다.

3. 결 과

3.1. 열분해/연소 장치

본 연구에서 사용한 열분해/연소 장치는 열분해와 연소를 구분하여 실행하였다. 그리고 mg 이하의 소량의 가연성 물질로도 반복적인 실험이 가능하다는 특징을 가지고 있다. 니크롬 선에 점화기가 파이로호일보다 3초 먼저 가열된 후 이어서 플라스틱을 싸고있는 파이로호일에 고주파가 가해져 파이로호일의 Curie-point 온도인 764°C까지 올라가, 플라스틱의 열분해 생성물이 점화기에서 연소된다. 그러므로 총 10초의 cycle에서 연소되는 시간은 5초 정도이며, 소량의 플라스틱을 연소시키는 데는 충분한 시간이다.

일반적으로 가연성 물질은 본 장치의 연소실에 200 ml/min 정도의 공기를 불어 넣어주면 완전연소시킬 수 있다. 그래서 1 mg 정도의 소량 시료로도 연소 실험이 가능하다. 이제까지 연소실험에 사용되던 pilot 소각로는 실험을 한 후 소각로 내의 연소생성물을 완전히 제거할 수 없어, 연속 실험들에서도 지속되는 memory effect가 큰 문제점이었다. 그리고 한 조건의 실험에 많은 시간이 소요되고, 단위 실험당 비용이 매우 높았다. 그러나 본 열분해/연소 장치는 매 실험마다 손쉽게 석영 연소관을 갈아 끼울 수 있어, memory effect를 극복할 수 있었고, 단위 실험당 비용도 매우 낮출 수 있었다.

3.2. 열분해/연소 생성물의 조성파 연소율

Fig. 3에서 PS, PE, PVC의 열분해 크로마토그램과 연소 크로마토그램을 비교하여 나타냈다. 열분해 크로마토그램(pyrogram)은 공기 분위기 하에서 점화기 필라멘트에 전류를 흘리지 않고 시료를 썬 파이로호일 만을 유도화 가열하여 생성되는 생성물의 질량분석기 총이온 크로마토그램을 의미한다. 연소 크로마토그램(combustion chromatogram)

은 점화기 필라멘트에 전류를 흘려 가열해 놓은 상태에서 고분자 시료를 유도화 가열하여 생성된 열분해 생성물이 공기 중에서 연소되어 생성된 물질들의 질량분석 총이온 크로마토그램을 의미한다.

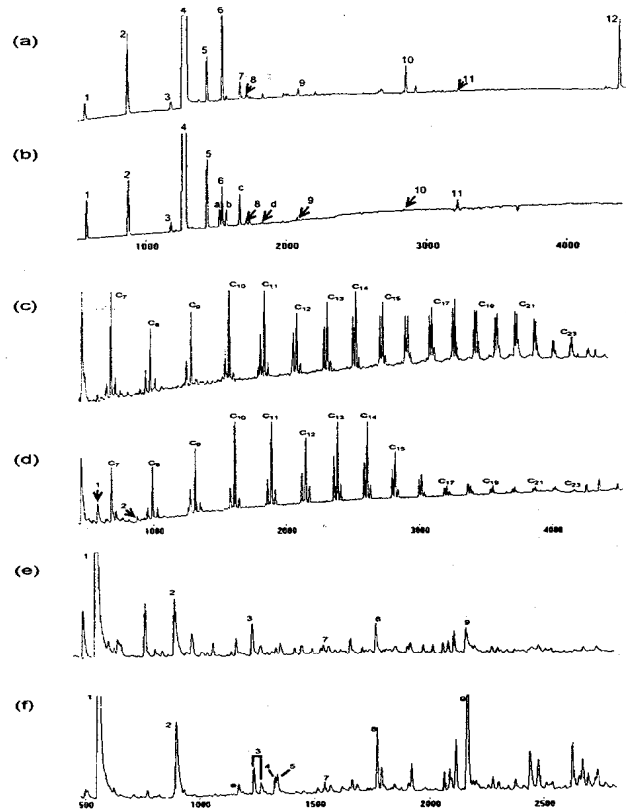


Fig. 3. Total ion chromatograms of polymer obtained by pyrolysis/combustion-GC/MSD : (A) Pyrolysis of PS, (B) Combustion of PS, (C) Pyrolysis of PE, (D) Combustion of PE, (E) Pyrolysis of PVC, (F) Combustion of PVC 1: Benzene 2: Toluene 3: C₂-benzene 4: Styrene 5: Benzaldehyde 6: alpha-Me styrene 7: C₃-benzene 8: Indene 9: Naphthalene 10: Diphenyl ethylene 11: Styrene dimer 12: Styrene trimer a: Phenol b: Benzofuran c: Benzenacetaldehyde d: Benzoacetophenone e: Chlorobenzene

각 폴리머의 열분해 크로마토그램과 연소 크로마토그램을 비교해 보면 생성물의 결과가 서로 상이한 것이 있다. 이것은 열분해 생성물이 연소되어

연소 생성물이 되지만 모든 열분해 생성물이 동일하게 연소되지 않는 것을 의미한다. 각 열분해 생성물의 연소율은 아래 식을 이용하여 구했다.

$$\text{연소율} = \frac{\text{열분해 크로마토그램의 피크면적}}{\text{열분해 크로마토그램의 피크면적}} - \frac{\text{연소 크로마토그램의 피크면적}}{\text{열분해 크로마토그램의 피크면적}}$$

PS의 주요 열분해 생성물은 Table 2에 나타난 바와 같이 톨루엔, 스티렌, 스티렌 단량체와 이량체 등으로 나타났다. 열분해 생성물과 연소 생성물을 비교해보면, 연소에서 스티렌 삼량체가 검출되지 않은 것을 볼 수 있다. 이는 폴리스티렌 열분해 생성물 중에서 분자량이 큰 물질들이 주로 연소되었기 때문이다. 그리고 PS의 열분해 크로마토그램에서는 나타나지 않았던 산화물인 페놀, 벤조퓨란, 벤젠아세트알데하이드와 벤조아세트페논이 연소 가스 중에서 새로이 검출되었다. PS의 열분해 생성물의 연소율은 53%이었다.

Table 2. Identified pyrolysates and combustion products of polystyrene.

peak No	Compound	Pyrolysis	Combustion
1	Benzene	+	+
2	Toluene	+	+
3	C ₂ -benzene	+	+
4	Styrene	+	+
5	Benzaldehyde	+	+
a	Phenol	-	+
6	α-Me Styrene	+	+
b	Benzofuran	-	+
7	C ₃ -benzene	+	-
c	Benzeneacetaldehyde	-	+
8	Indene	+	+
d	Benzoacetophenone	-	+
9	Naphthalene	+	+
10	Bibenzyl	+	+
11	Styrene dimer	+	+
12	Styrene trimer	+	-

+ = detected

- = not detected

PE의 주요 열분해 생성물은 벤젠, 톨루엔, 스티

렌 그리고 C₇~C₂₃이 검출되었다. 그리고 PE의 경우에도 PVC 연소 결과와 유사하게 연소생성물이 전체적으로 고르게 연소되었다. PE의 연소율은 54%로 PVC보다 높았다. 그리고 연소시 생성되는 벤젠, 톨루엔의 양이 열분해시 생성되는 양보다 각각 13, 3배 많이 생성되는 것을 알 수 있었다.

PVC의 주요 열분해 생성물은 Table 3에 나타난 것처럼 연소 크로마토그램에서 열분해 생성물로 검출되지 않았던 벤조알데히드와 벤젠아세트알데히드, 클로로벤젠이 새로이 검출되었다. 그리고 PVC의 경우에는 PS의 연소와는 달리 저분자량의 열분해 생성물부터 분자량이 큰 열분해 생성물까지 전체적으로 고르게 연소된 것을 볼 수 있다. PVC 열분해 생성물의 연소율은 46%로 PS, PE에 비해 낮은 연소율을 보였다.

Table 3. Identified pyrolysates and combustion products of PVC.

Peak No.	Compound	Pyrolysis	Combustion
1	Benzene	+	+
2	Toluene	+	+
e	Chlorobenzene	-	+
3	C ₂ -Benzene	+	+
4	Styrene	-	+
5	Benzaldehyde	-	+
f	methylstyrene	-	+
c	Benzeneacetaldehyde	-	+
7	C ₃ -benzene	+	+
8	Indene	+	+
9	Naphthalene	+	+

+ = detected

- = not detected

3.3. PVC와 혼합 연소시 생성되는 염소 화합물

Table 4에 PS와 PVC를 혼합하여 열분해 및 연소시 생성되는 물질을 확인하여 나타냈다. PS와 PVC를 혼합하여 열분해 하였을 때 총 이온 크로마토그램 상에서 염소 화합물을 확인할 수 없었다. 그러나 혼합하여 연소시켰을 때는 PS와 PVC가 각각 단독 연소될 때 생성되지 않았던 벤질클로라이드와 같은 염소 화합물이 새로이 생성되었다. PE

와 PVC가 혼합되어 열분해/연소될 때에도 각각 단독으로 열분해/연소 될 때 보다 염소가 치환된 클로로벤젠류와 같은 염소 화합물이 검출되었다.

Table 4. Identified pyrolyzates and combustion products for mixed sample of PVC+PS.

Compound	Pyrolysis	Combustion
Benzene	+	+
Toluene	+	+
C ₂ -Benzene	+	+
Styrene	+	+
Benzaldehyde	+	+
Phenol	-	+
α -Me Styrene	+	+
Benzofurane	-	+
Benzylchloride	-	+
Benzeneacetaldehyde	-	+
Indene	+	+
Naphthalene	+	+

+ = detected

- = not detected

3.4. 금속 염화물의 상승효과

Fig. 4에 PS와 금속 염화물, PS와 PVC, PS에 PVC와 금속 염화물(CuCl₂)을 혼합한 3 가지 경우의 연소 크로마토그램을 제시하였다. 시료들의 열분해 실험에서는 염소 화합물의 생성이 많지 않았지만, 연소 크로마토그램에서는 염소 화합물들을 확인할 수 있었다. 특히 PS와 PVC 및 염화구리를 혼합하여 연소시킨 경우에는 벤질클로라이드와 클로로스티렌의 피크를 크로마토그램 상에서 확인할 수 있었다. 또 알파메틸스티렌과 나프탈렌 사이에서 메틸인단과 같은 많은 방향족 화합물들도 생성되는 것이 확인되었다. 다른 염소 화합물들도 많이 생성되었으나 MS의 총이온 크로마토그램 상에서는 다른 화합물들의 피크에 묻혀 식별할 수 없었다.

그리고 PS와 PVC 및 염화구리를 단독 또는 혼합한 시료를 열분해 및 연소실험을 통하여 생성된 각 클로로벤젠을 확인하였다. 모노클로로벤젠(M₁CB)은 m/z=112와 114, 디클로로벤젠(D₂CB)은 m/z=146

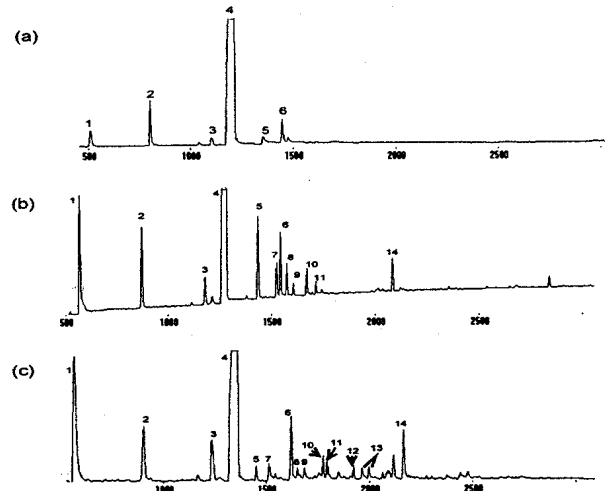


Fig. 4. Comparison of combustion chromatogram of PS + CuCl₂(Cl⁻0.3wt-% in methanol) (A), PS + PVC(B) and PS + PVC + CuCl₂(Cl⁻0.3wt-% in methanol)(C). 1: Benzene 2: Toluene 3: C₂-benzene 4: Styrene 5: Benzaldehyde 6: alpha-Me styrene 7: Phenol 8: Benzofuran 9: Benzylchloride 10: Benzeneacetaldehyde 11: Indene 12: Methylindene 13: Chlorostyrene 14: Naphthalene.

과 148, 트리클로로벤젠(T₃CB)은 m/z=182와 184, 테트라클로로벤젠(T₄CB)은 m/z=214와 216, 펜타클로로벤젠(P₅CB)은 m/z=250과 252, 헥사클로로벤젠(H₆CB)은 m/z=284와 286을 이용하여 연소-GC/MS/SIM 분석으로 확인하였다.

PS만을 연소시켰을 때는 예상되는 바와 같이 클로로벤젠이 생성되지 않았으며, PS와 PVC를 혼합하여 연소시켜 얻은 크로마토그램에서는 모노, 디, 트리, 테트라, 펜타클로로벤젠이 검출되었다. 그리고 PS와 금속 염화물을 혼합하여 연소시켰을 때는 모노, 디, 트리클로로벤젠의 세 종류가 검출되었다. PVC만을 연소시킨 경우에는 모노클로로벤젠과 디클로로벤젠의 두 종류만이 생성된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 PVC에 금속 염화물을 혼합하여 연소시킨 경우에는 모노부터 헥사까지 모든 종류의 클로로벤젠이 생성된 것이 확인되었다.

각 금속 염화물(염화구리, 염화주석, 염화철)을 PS, PVC 및 PE에 첨가하여 연소시켰을 때 생성되는 클로로벤젠들의 상대적인 생성량을 Fig. 5에 나타냈다. 금속 염화물을 첨가하여 제조한 혼합시료의 연소 실험에서 모노클로로벤젠의 생성량이 가장

많았다. 모노클로로벤젠의 경우 PS에 염화구리를 첨가시켰을 때가 염화주석을 첨가한 경우보다 5배 많았으며, 염화철을 첨가했을 경우와 비슷한 생성량을 나타냈다. 디클로로벤젠과 트리클로로벤젠도 마찬가지로 염화구리를 첨가했을 때가 염화철과 염화주석을 첨가한 경우보다 디클로로벤젠은 각각 6.7배, 9.6배 그리고 트리클로로벤젠은 각각 6.0배, 9.9배 많은 생성량을 나타냈다. 폴리머 자체가 염소를 포함하고 있는 PVC의 경우에도 금속 염화물을 첨가하여 연소시켰을 경우 클로로벤젠류들의 생성량이 증가하였다. 모노클로로벤젠의 경우 염화구리, 염화철, 염화주석을 첨가하여 연소시켰을 때, 첨가하지 않았을 때의 생성량에 비하여 각각 5.9, 2.4, 1.3배 많았다. PE에서도 모노클로로벤젠의 생성량이 가장 많았으며, 염화구리를 첨가하였을 경우가 염화철, 염화주석보다 각각 2.1, 3.3배 많은 모노클로로벤젠이 생성되었다. 그리고 염소가 포함된 양이 많을수록 금속 염화물간 생성량의 차이는 더욱 많아 졌으며, 헥사클로로벤젠은 염화구리 이외의 금속 염화물을 첨가하여 연소시킨 경우에는 확인할 수 없었다.

4. 고찰

1977년 Olie와 Huntzinger¹³가 조각시설의 재에서 다이옥신류를 검출한 이래, 환경문제와 관련하여 폴리머의 연소에 관한 많은 연구가 진행 중이다. 그러나 거의 대부분의 연구가 폴리머가 연소될 때 생성되는 다이옥신류에 관한 연구에 치중하는 반면, 다른 물질에 관한 연구는 매우 미진한 실정이다. 이들 대부분의 연구는 모형 조각으로 혹은 VCI 연소장치를 이용하여 폴리머를 직접 연소시키고 있다. 이에 반해 본 연구에서 시도한 열분해 단계와 연소 단계를 구분하고 있는 열분해/연소 장치는 가연성 물질의 연소구조를 규명하는 데 유용하게 활용될 수 있다. 본 장치를 이용한 연소 실험은 시료의 양이 mg 정도의 미량이어서 손쉽게 여러 조건의 실험을 수행할 수 있지만, 제한점으로는 연소시 발생하는 검댕의 채취가 어려워 검댕에 부착된 비휘발성인 연소생성물들을 연구하기에는 적당하

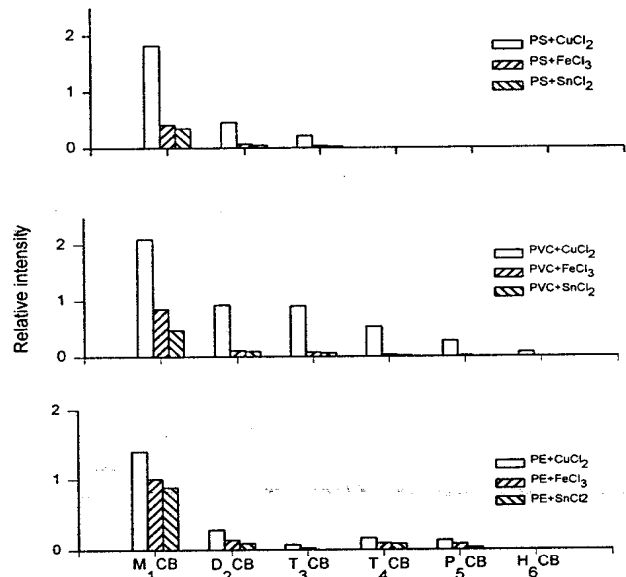


Fig. 5. Relative yield of chlorobenzene for mixed plastic sample (PS + metal chloride, PE + metalchloride and PVC + metalchloride). M₁: mono., D₂: di., T₃: tri., T₄: tetra., P₅: penta., H₆: hexa., CB: chlorobenzene.

지가 않다. 그러나 본 연구에서 사용한 연소율에 대한 새로운 개념은 가연성 물질을 평가하는 새로운 평가법으로 사용될 수 있으리라 생각된다. 특히 각 열분해 생성물마다 다른 연소율을 나타내므로, 이를 기초로 보다 가연성이 좋은 물질의 제조에 비교 기준으로 활용될 수 있으리라 생각된다. 본 연구에서 사용한 각 폴리머의 연소율에 관한 비교에서는 난연성 폴리머인 PVC의 연소율이 46%로, 이어서 폴리에틸렌이 54%의 연소율을 나타냈으며, 폴리스틸렌은 53%의 연소율을 나타냈다.

열분해/연소 장치를 이용하여 얻은 열분해 생성물과 보고된 폴리머들의 열분해 크로마토그램 사이에는 큰 차이점이 나타나지 않았는데 열분해되는 조건이 공기라는 차이점에 기인한 것이라고 생각된다. 즉 비활성기체인 질소나 헬륨보다는 공기 중에서 폴리머들이 열분해되면 pyrofoil이 764°C로 가열되는 동안에 얼마간의 산화반응으로 인해 열분해 생성물들의 환상화가 촉진되고, 따라서 다환 방향족 화합물들의 생성이 촉진되는 것으로 생각된다. 그래서 공기 중에서 얻은 열분해 크로마토그램 중에서 나프탈렌과 같은 다환 방향족 화합물이

많이 검출되었다.

열분해/연소반응에서는 250~350°C 정도의 온도에서 염화수소가 폴리머에서 이탈하는 반응이 일어나고, 이어서 수소가 제거되면서 환상반응이 일어나 방향족 화합물이 생성되는 것으로 알려져 있다.¹⁶ 열분해 생성물에서 클로로벤젠류가 거의 검출되지 않은 것은 PVC의 탈 염화수소 형태로 배출되고, 일부분은 염화메탄의 형태로 검출된 것으로 생각된다.¹⁷ 혼합 폴리머들과 금속 염화물이 첨가된 시료들의 열분해 생성물 보다 연소 생성물에서 더욱 많은 다환 방향족 화합물들이 생성되고, 특히 염소화 벤질클로라이드, 클로로스틸렌 등 염소 화합물들이 많이 검출이 된 것은 다음과 같이 생각할 수 있다. 열분해 과정 중에 폴리머가 분해되는 반응은 흡열반응이므로 탈리된 염화수소로부터 자유라디칼 형태의 염소가 생성되기 힘들어, 열분해 생성물간의 이차반응으로 열분해 생성물의 염소화 반응이 일어나기 힘들 것으로 생각된다. 반면 연소 반응에서는 열분해 생성물이 산소와 반응하여 많은 연소열을 내는 발열반응이므로 폴리머에서 이탈된 염화수소나 금속 염화물로부터 염소 라디칼이 생성되어 생성된 다른 열분해 생성물들과 반응하는 염소화 반응이 일어나기 쉬울 것이다.¹⁷ 그러므로 PVC와 혼합되어 연소된 PS 및 PE의 연소 생성물에서는 클로로벤젠류가 검출된 것으로 예측할 수 있다. 그리고 금속 염화물이 첨가되면 연소시 생성되는 염소 라디칼의 양이 많아져 더욱 열에 안정한 폴리 클로로벤젠류가 생성되는 것으로 생각된다.¹⁸ 금속 염화물에 의한 염소 화합물 생성의 상승효과는 염화구리, 염화철, 염화주석의 순으로 나타났는데 이는 금속에서 염소 라디칼이 생성되어 염소화 반응에 기여하는 것보다는 금속이 염소화 반응에 촉매로 작용하여 염소 화합물의 생성을 촉진하는 역할이 더 큰 것으로 생각된다.⁴

이상과 같이 가연성 폴리머들을 소각처리 할 때 염소원으로서 염소 화합물을 생성하는 폐기물로 PVC를 들 수 있다. 이는 소각처리뿐만 아니라 액화 가스화와 같은 재활용에서도 가장 큰 문제점으로 주목되고 있다. PVC는 주로 파이프, 달력 및 전기 피복선으로 사용되고 있다. 우리나라에서 1997년도 생산 혹은 수입되어 사용된 PVC는 전체 플라

스틱류의 14.8%를 차지하고 111.6만여 톤에 달하는 막대한 량이다. 당해 년도 합성수지 폐기물 발생량은 301만톤으로 추정되며 이중에서 16.6%(약 50만톤) 만이 재활용되고 나머지는 환경 중으로 방출되어 소각 처리되거나 매립되고 있다. 정규 소각장에서 소각 처리되는 폐PVC는 폐 가스가 적절한 처리를 거치지만 노상 소각되는 경우는 클로로벤젠류 등 염소 화합물이 600~700°C이하의 온도를 유지하므로 더욱 많은 염소 화합물들이 대기중으로 방출될 것으로 예상된다.

5. 결 론

연소과정의 열분해 단계와 연소단계를 구분할 수 있는 열분해/연소 장치는 폴리머들의 열분해 및 연소 실험에 매우 유용하게 이용될 수 있다. 본 연구에서 열분해 크로마토그램과 연소 크로마토그램을 이용한 연소율은 가연성 물질의 연소 성질을 나타내는 새로운 개념으로 이용될 수 있다. 본 연구의 결과에 따르면 54, 53, 46%로 나타났다.

폴리머의 연소시 염소원으로 작용할 수 있는 PVC가 함께 연소되면 단독 연소될 때는 생성되지 않았던 염소 화합물들이 생성되었다. PVC와 PS의 혼합 연소에는 벤조알데하이드, 페놀, 벤조퓨란, 벤젠아세트알데하이드와 벤질클로라이드, 클로로벤젠류가 검출 되었다. PE와 PVC의 혼합 연소시에는 이소부틸클로라이드, 클로로헥산, C₂-벤젠, 인단, 인덴, 나프탈렌, 바이페닐이 연소 생성물로 새로이 생성되었다. 그리고 금속 염화물이 이들 폴리머에 첨가되어 연소되면 염소 화합물의 생성을 더욱 촉진 하였으며, 염화구리, 염화철, 염화주석의 순으로 상승효과를 나타냈다.

그러므로 플라스틱 폐기물을 분별하지 않고 소각 처리할 경우 유독한 유기염소 화합물이 발생하며, 소각 온도가 낮은 노상 소각시에는 더욱 많은 염소 화합물이 연소 생성물로 생성된다. 그러므로 현재 농촌지역에서 권장되고 있는 간이 소각로를 이용한 가연성 폐기물의 처리 방법은 검토되어야 할 것으로 생각된다.

PVC, PS, PE을 단독으로 연소한 결과와 달리

혼합 연소시켰을 때 산화물인 벤조퓨란, 벤젠아세트알데하이드, 벤조알데하이드, 페놀과 염소 화합물인 벤질클로라이드, 클로로벤젠과 같은 유독한 물질이 검출되었다. 그리고 각각의 고분자 물질과 금속 염화물과의 혼합연소 결과 다이옥신의 전구물질(precursor)인 클로로벤젠의 상승효과는 염화구리에 의한 효과가 가장 높았다. 따라서, 소각 처리 시 여러 종류의 고형폐기물 특히 PVC와 같은 염소를 포함한 물질이 함께 처리 될 때 그 과정에서 다른 연소생성물에 염소의 부가반응이 일어나 더욱 유독한 2차 연소 생성물이 생성되었다. 그러므로 주된 염소 제공 원인 물질인 PVC를 분별하여 소각처리 할 필요가 강력히 제기된다.

감사의 글

이 연구는 95년도 한국과학재단의 연구비지원(과제번호:951-0304-039-2)에 의해 이루어졌습니다. 실험장치의 제작에 도움을 주신 Japan Analytical Industry Co. Ltd. 의 N. Oguri씨에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 환경부, "환경백서", 1998.
2. J.J. Boon, *Int. J. Mass Spectro. Ion Prece.*, 1992, 118, 755-787.
3. 岡島 重伸, 京都大學, 博士學位論文, 1993.
4. I. Halonen, J. Tarhanen, P. Ruokojärvi, K. Tuppurainen and J. Ruuskanen, *Chemosphere*, 1995, Vol. 30, No. 7, 1261-1273.
5. T. Nakano, N. Oki, M. Tsuji and T. Okuno, *J. Environ. Chemistry*, 1992, Vol. 2, No. 4, pp 833-844.
6. M. Frankenhaeusser, H. Manninen, I. Kojo and J. Ruuskanen, *Chemosphere*, 1993, Vol. 27, Nos. 1-3, pp 309-316.
7. R.J. Pasek, D.P.Y. Chang and A.D. Jones, *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 1996, 13, 23-38.
8. 平岡 正勝, 武田 信生, 藤田 勝康, *公害と對策*, 1979, 15, 1102-1109.
9. (社)日本機械學會, 1985, 昭和59年度成果報告書, pp 5-35.
10. 武内 次夫, 1977, 化學同人.
11. 吉角 雅行, *日本土木學會論文集*, 1990, no. 423/II-14, 181-187.
12. 石井 猛, 上岡 雅辛, *水處理技術*, 1986, 27, 9-18.
13. K. Olie, P.L. Vermeulen and O. Hutzinger, *Chemosphere*, 1977, 6, 455-459.
14. 朝日新文, 1983年 11月 19日.
15. 일본 후생성, 1991, 21, 30-48.
16. M. Blazsó and *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1993, 25, 25.
17. K. Tuppurainen, I. Halonen and P. Ruokojärvi, *Chemosphere*, 1998, Vol. 36, No. 7, 1493-1511.
18. M. Blazsó, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1995, 32, 7-18.