

가연성 해양폐기물 열분해 장치 개발에 대한 연구

김용섭* · 김도영** · 황기연***
홍익대학교 조선해양공학과

A Study on Development of a Pyrolysis System for Combustible Ocean waste

YONG-SEOP KIM, DO-YOUNG KIM AND KI-YOUNG HWANG

Department of Naval Architecture & Ocean Engineering, Hongik University, Choongnam 339-701, Korea

KEY WORDS: 해양폐기물, 열분해, 열중량실험, 감량곡선, 열분해시간

ABSTRACT: Recently ocean environmental pollution becomes very serious, so each governmental organization solve this problem. As part of the policy, KRISO has investigated distribution condition at ocean waste. Acco we found that combustible waste consists of ropes, fishing nets, and tires. These are, however, highly polyme existing incicerators have many problems to treat these. In this study we want to pyrolyze highly polymerized data for a design of fule production system without second pollution. Through the thermogravimetic experin characteristics of pyrolysis and obtained some preliminary results.

1. 서 론

생활 수준의 향상으로 인한 해상 및 연안에서의 여가 활동의 증가와 경제발전에 따른 산업시설의 확장 그리고 연안에서의 어업활동의 증대에 의하여 연안 해역이 각종 폐기물로 오염되어 해양 자체가 지니고 있는 정화능력을 훨씬 초월하는 심각한 실정에 이르렀으므로 해양환경 복원을 위한 노력이 절실히 요구된다.

해양오염을 방지하기 위해서는 해안으로 유입되는 폐기물을 근원적으로 차단하고 이미 유입되었거나 버려진 폐기물을 수거하기 위한 장치 그리고 수거된 폐기물을 처리하기 위한 장치들이 동시에 개발되어야 하는데 본 연구에서는 수거된 해양 폐기물 중에서 가연성 성분만을 처리하기 위한 장치를 개발하기 위하여 설계 및 운전에 필요한 자료를 획득하는 것을 목적으로 한다.

지금까지 폐기물은 주로 매립하거나 소각하는 방법에 의하여 처리되어 왔는데, 최근의 해양폐기물 실태에 대한 한 조사보고서⁽¹⁾에 의하면 가연성 해양폐기물은 페타이어, 페로프, 페어망, 폐목재등으로 밝혀졌다. 목재를 제외하고는 고분자화합물이 대부분인 이들 폐기물들을 매립할 경우 용지선정에 어려움이 많을 뿐아니라 자연분해에 너무 많은 시간이 필요하며 또 양속의수분이동을 방해하고 침출수에 의한 2차오염 문제가 심각하며 국토의 효과적인 활용면에서도 바람직한 방법이 되지 못한다. 그리고 소각은 NO_x, 다이옥신과 같은 유독성 물질 배출에 의한 대기오염과 에너지의 유실등 문제가 있고 더구나 기존의 소각장치를 사용하여 해양폐기물을 소각할 경우 고분

자물질의 급격한 연소속도에 의한 불완전연소의 발생등 문제가 많다. 따라서 독일 일본등 해외 여러 나라에서는 고분자 폐기물을 열분해 처리하므로써 대기 오염도 발생시키지 않고 폐기물로부터 연료유나 가스를 추출하므로써 자원을 재활용하는 방법에 대하여 오래전부터 연구하여 오고있다.

열분해란 산소가 거의 공급되지 않는 상태에서 고열을 이용하여 원료물질을 분해하는 방법으로서 고분자물질을 열분해하면 양질의 기체 혹은 액체연료를 추출할 수 있을 뿐 아니라 2차 폐기물을 발생시키지 않고 공기오염의 염려도 없는 장점을 가지고 있는 처리방법이다. 따라서 이에 대한 연구가 국내외에서 활발하게 진행되고 있는데 그 중에서 주요 몇 가지를 살펴보면 다음과 같다. 승온속도변화에 따른 전환율의 변화를 온도의 함수로 표시하고 반응차수와 활성화에너지등을 알면 전환속도를 구하는 이론에 관한 연구⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾를 비롯하여 Koo와 Kim⁽⁵⁾ 등은 폐플라스틱에 촉매를 비롯한 여러 물질들을 혼합시켜 그 혼합비율의 변화와 열분해온도 및 반응시간 등의 변화가 열분해에 미치는 최적 조건을 구할 수 있는 동적반응모델을 개발했으며, Wu⁽⁶⁾ 등은 플라스틱과 고형도시폐기물을 혼합하여 열분해하므로써 감량특성을 온도와 혼합비율에 따라 구했다. 선도원⁽⁷⁾ 등은 간접가열방식 유동층 열분해로를 사용하여 플라스틱 자동차내장재 등을 열분해하여 전처리 과정의 필요성 유무, 생성물의 성분분석, 감량특성 등에 대하여 연구 조사하였다. 정수현⁽⁸⁾ 등은 폐유와 페타이어를 여러 가지 비율로혼합하여 가장 연료유가 많이 생성되는 비율

을 밝혀내고 생성된 기름의 성분도 분석하여 연료유로의 효용가치를 증명하였다. 지금까지 주로 이론적인 연구를 살펴 보았으나 폐플라스틱을 열분해하기 위한 각종 장치들을 개발, 배치하는 플랜트를 상용화 하기위한 연구도 있었다.(9). 김승수⁽¹⁰⁾ 등은 회분식 열분해 반응기를 사용하여 폐윤활유의 감량특성을 비롯하여 열분해에서 발생하는 열동역학적 특성을 연구하였다.

본 연구에서는 가연성 해양폐기물을 열분해하기 위한 장치의 설계 및 운전조건에 필요한 자료를 확보하기 위하여 폐어망, 페로프 그리고 페타이어를 대상으로 열중량 실험을 통해 열분해 시작 및 종료온도범위와 열분해가 가장 활발하게 진행되는 환경등을 구했다.

2. 실험

고분자 물질의 열분해 반응에 의한 생성물의 성분분석이 어려운 경우에 온도 변화에 대한 질량변화를 연속적으로 측정하여 총괄반응속도를 연구할 때 주로 TGA(Thermogravimetric Analyzer)를 사용하는데 본 연구에도 이 TGA를 사용하여 승온속도 및 온도변화에 따른 질량변화를 측정하였는데 그 주요 재원은 table 1과 같고 사진을 Fig.1에 나타내었다.

Table 1 Specification of TGA

Item	Specification
Balance System	Roberval differential type
TG measurement range	±200mg
DTA measurement range	±1000 μV
Temperature measurement range	RT - 1100° C
measurement sample pan	Pt Rt alloy φ5.2×2.6

TGA는 시험시료와 기준시료를 넣는 시료용기와 시료를 가열하는 노와, 노의 온도를 조절하는 온도제어기, 시료의 온도를 측정하고 기록하는 열전대와 기록계로 구성되어 있다. 시료용기에 시료를 넣고 전기가열을 이용하여 노를 가열하면서 온도상승에 따른 질량감소를 측정하였는데 승온속도는 3° C/min, 5° C/min, 10° C/min 세 경우로 나누어 상승시켜 실험하므로써 온도상승 속도가 열분해에 미치는 영향을 고찰하였다. 실험중에 노의 온도가 증가하면 시료용기의 무게가 공기온도 상승에 따른 밀도 감소의 영향을 받을 수가 있으므로 시험시료를 사용하지 않고 실험하여 구한 교정곡선을 이용하여 실험결과를 보정하므로써 실험결과에 대한 정확도를 높였다.

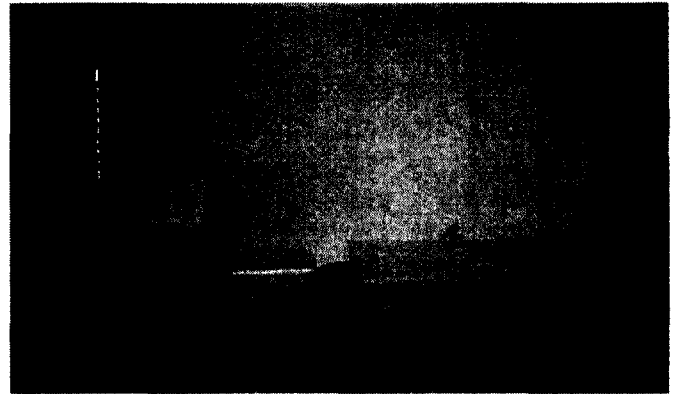


Fig.1 Picture of the Thermogravimetric Analyzer

3. 실험결과 및 고찰

Fig.2는 페로프의 승온속도 변화에 따른 질량 변화율을 온도변화에 대하여 나타낸 것이다. 이것을 살펴보면 승온속도가 3° C/min 일 경우 200 °C에서 열분해가 시작되어 480 °C에서 열분해가 종료되었으며 최종 질량감량율은 98.5%인 것을 알 수 있다. 그리고 승온속도가 5° C/min인 경우에는 220 °C에서 열분해가 시작되어 480 °C에서 종료되고 최종질량 감량율은 97%이며, 승온속도가 10° C/min인 경우에는 240 °C에서 열분해가 시작되어 505 °C에서 종료되었으며 최종 질량감량율은 97%인 것으로 나타났음을 알 수 있다. 이 결과를 비교하면 승온속도가 느릴수록 열분해가 시작되는 온도와 종료되는 온도는 낮고 감량비율도 승온속도가 느릴수록 다소 큰 것으로 나타났는데 이러한 현상은 승온속도가 느리면 열분해 대상물질이 열분해 반응이 가능한 조건과 접하게 되는 시간이 길어지기 때문이다.

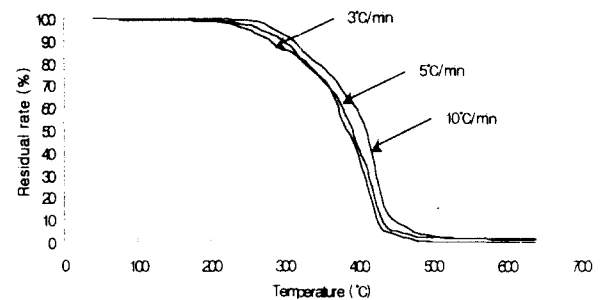


Fig.2 Residual rate curve for waste rope

Fig. 3은 페로프의 승온속도 변화에 따른 순간반응율을 온도의 변화에 따라 측정한 것이다. 여기서 종축의 X는 감량율로서 최댓값은 1, 최솟값은 0을 가지며 다음과 같이 정의한다.

$$X = \frac{\text{감량율} \times \text{시료의 전체질량}}{\text{시료의 전체질량} - \text{열분해후 남은 질량}}$$

따라서 dX/dt 는 단위 시간당 시료의 감량율로 온도에 따른 순간반응율을 나타내며 승온속도가 3℃/min로 느릴 때는 반응 온도범위에 걸쳐서 상대적으로 순간반응율이 낮게 나타난다. 이는 열분해 대상물질이 열분해 반응이 가능한 온도대에 머무르는 시간이 길어지기 때문이고 승온속도가 5℃/min, 10℃/min로 증가할수록 반응 온도 범위에서 짧은 시간에 상대적으로 많은 양이 열분해되기 때문에 순간반응율이 높은 것을 알 수 있고 승온속도에 관계없이 300℃~450℃사이에서 열분해가 활발함을 볼 수 있다. 이 결과로부터 승온속도에 따른 열분해 대상물질의 열분해반응이 가능한 조건과 접하게 되는 시간이 길 때와 짧을 때의 열분해 반응 특성을 명확하게 알 수 있다.

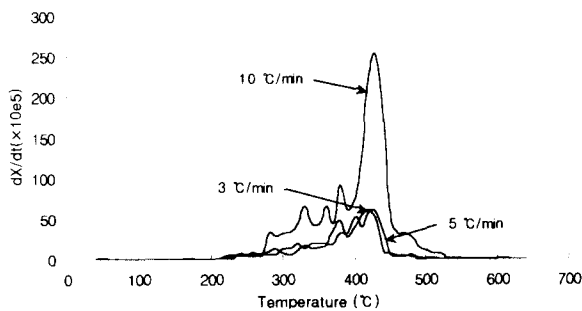


Fig.3 The effect of increasing temperature velocity to instantaneous reaction rate for waste Rope

Fig.4는 폐어망의 승온속도 변화에 따른 질량 변화율을 온도변화에 대하여 나타낸 것이다. 이것을 살펴보면 승온속도가 3℃/min 일 경우 210℃에서 열분해가 시작되어 460℃에서 열분해가 종료되었으며 최종 질량감량율은 99.9%인 것을 알 수 있다.

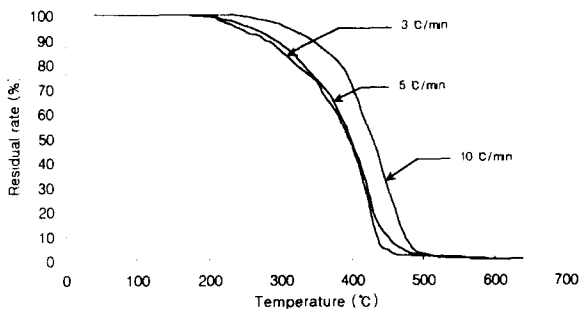


Fig.4 Residual rate curve for waste fishing net

그리고 승온속도가 5℃/min인 경우에는 210℃에서 열분해가 시작되어 490℃에서 종료되고 최종질량 감량율은 98.9%이며, 승온속도가 10℃/min인 경우에는 230℃에서 열분해가 시작되어 510℃에서 종료되었으며 최종 질량감량율은 98%인 것으로 나타났음을 알 수 있다. 이 결과로부터 폐어망은 승온속도

가 빨라질수록 열분해 반응이 높은 온도에서 발생하고 같은 온도에서의 감량율도 낮음을 알 수 있다.

Fig.5는 폐어망의 승온속도 변화에 따른 순간반응율을 온도의 변화에 따라 측정된 것이다. 이것을 살펴 보면 페로프와 비슷한 경향을 보이며 승온속도가 10℃/min일때의 순간반응비율은 로프에 비해 낮음을 알 수 있다. 반응은 주로 승온속도 3℃/min, 5℃/min에서는 300℃~450℃ 사이에서 반응이 활발함을 볼 수 있고 10℃/min의 경우 이보다 높은 350℃~500℃ 사이에서 반응이 활발함을 알 수 있다.

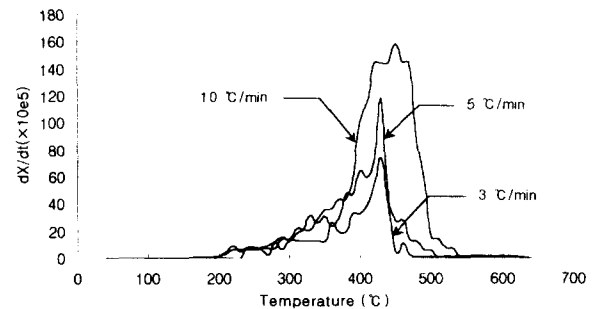


Fig.5 The effect of increasing temperature velocity to instantaneous reaction rate for waste Fishing net

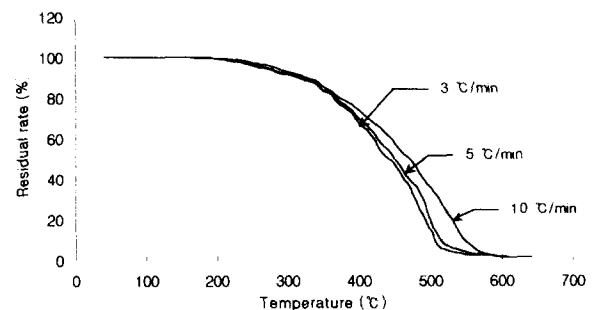


Fig.6 Residual rate curve for waste Tire

Fig.6은 폐타이어의 승온속도 변화에 따른 질량 변화율을 온도변화에 대하여 나타낸 것이다. 이것을 살펴보면 승온속도가 3℃/min 일 경우 200℃에서 열분해가 시작되어 530℃에서 열분해가 종료되었으며 최종 질량감량율은 98%인 것을 알 수 있다. 그리고 승온속도가 5℃/min인 경우에는 200℃에서 열분해가 시작되어 550℃에서 종료되고 최종질량 감량율은 98%이며, 승온속도가 10℃/min인 경우에는 200℃에서 열분해가 시작되어 590℃에서 종료되었으며 최종 질량감량율은 98.5%인 것으로 나타났음을 알 수 있다. 이 결과로부터 폐타이어의 경우 열분해 반응 시작온도는 같으나 종료시의 온도는 3℃/min, 5℃/min, 10℃/min의 승온속도 순으로 높아짐을 알 수 있다.

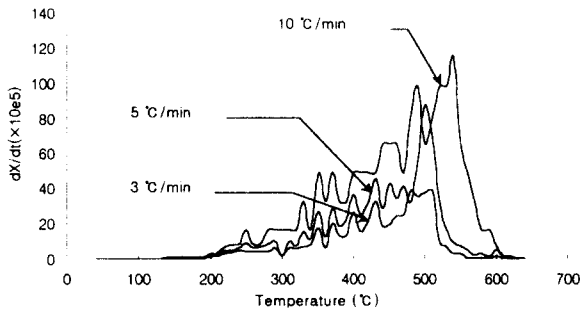


Fig.7 The effect of increasing temperature velocity to instantaneous reaction rate for waste Tire

Fig.7 은 페타이어의 승온속도 변화에 따른 순간반응율을 온도 변화에 대하여 나타낸 것이다. 이것을 살펴보면 페로프와 페어망의 경우 300℃~450℃ 사이에서 순간반응율이 높게 나타났지만 페타이어의 경우 350℃~550℃ 사이에서 순간반응율이 높게 나타난 것을 알 수 있고 승온속도가 3℃/min, 5℃/min, 10℃/min 일 때 온도변화에 따른 순간반응율의 차이가 페로프와 페어망 비해 작으며 순간반응율의 증감이 심하지 않고 넓은 온도범위에 걸쳐서 꾸준히 열분해 반응이 일어나고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 페타이어를 구성하는 물질의 열용량이 페로프와 페어망에 비하여 크기 때문인 것으로 볼 수 있다.

열중량 분석법으로 얻은 곡선의 모양으로부터 미분법을 이용하여 활성화에너지(E), 반응차수(n), 및 반응 속도 상수(A)를 구해보기로 했다.

미분법에는 Friedman 방법⁽³⁾⁽⁴⁾, Freeman & Carrol 방법⁽¹¹⁾이 있는데 Friedman이 제안한 비등온 열중량 실험결과 해석에 가장 널리 이용되는 방법은 다음과 같다.

열분해 반응에서 전환속도 $\frac{dX}{dt}$ 는 다음 식 (1)과 같이 표현된다.

$$\frac{dX}{dt} = k f(X) \quad (1)$$

반응 속도 상수 k는 온도 의존성을 나타내는 Arrhenius 식에 의해 식 (2)와 같다.

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2)$$

온도에 의존하지 않는 전환율함수 f(X)는 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$f(X) = (1-X)^n \quad (3)$$

식 (2)와 식 (3)을 식 (1)에 대입하여 정리하면 식 (4)와 같이 표현된다.

$$\frac{dX}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) (1-X)^n \quad (4)$$

식 (4)에 대수를 취하면 다음 식 (5)와 같이 표현된다.

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = \ln[A (1-X)^n] - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (5)$$

여기에서 A : 빈도인자(min⁻¹)

n : 반응차수

E : 활성화에너지(kJ/mol)

R : 기체상수(8.314J/mol · K)

T : 온도(K)

t : 시간(min)

X : 전환율

위 식 (5)에서 $\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)$ 와 $\frac{1}{T}$ 의 관계를 이용하여 고정된 전환율에서 활성화 에너지와 반응차수를 구할 수 있다.

Freeman - Carrol은 Calcium Oxalate Monohydrate에 대한 열중량 실험으로부터 구한 자료를 미분법을 이용하여 분석하므로써 반응 속도에 관한 연구를 수행하였는데 이를 보면 다음과 같다.

우선 식 (5)로부터 다음과 같은 식 (6)을 얻을 수 있다.

$$d \ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = n d \ln(1-X) - \left(\frac{E}{R}\right) d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (6)$$

식 (6)으로부터 일정한 $d\left(\frac{1}{T}\right)$ 에 대하여 $d \ln\left(\frac{dX}{dt}\right)$ 와 $d \ln(1-X)$ 의 관계를 그래프로 작성하여 기울기로부터 반응차수, 절편으로부터 활성화 에너지 값을 구할 수 있다.

그러나 일정한 $d\left(\frac{1}{T}\right)$ 에 대한 열중량 데이터를 취할 경우 실험값의 비연속성이 문제를 발생시킨다는 것이 Cooney et al. 등의 연구결과에서 밝혀졌다. 따라서 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 식(6)은 식 (7)과 같이 변형하여 $d \ln\left(\frac{dX}{dt}\right)/d\left(\frac{1}{T}\right)$ 와 $d \ln(1-X)/d\left(\frac{1}{T}\right)$ 의 관계를 그래프로 그려서 반응차수와 활성화 에너지를 구할 수 있다.

$$\frac{d \ln\left(\frac{dX}{dt}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{n d \ln(1-X)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} - \frac{E}{R} \quad (7)$$

일반적으로 상용 열분해 장치는 등온 반응 조건의 연속식을 사용하기 때문에 특정 반응온도에 대한 반응시간을 결정하는 것이 열분해장치 설계에 필수적이다. 반응시간을 초기 질량의 99.99%가 분해되는 것으로 정의한다면 n차 반응의 경우 이론적 반응시간은 아래 식으로 표현할 수 있다.⁽¹²⁾

$$\tau_i = \frac{[0.0001^{1-n} - 1]}{n_i A_i \cdot \exp(-E_i/RT)} \quad (1-8)$$

활성화에너지의 차이에 따라 활성화 에너지가 크면 온도에 더욱 민감하게 반응속도가 변한다.

table2 the values of n, A & E

	n	lnA	E(KJ/mol)
페어망	1.08	34.28	95.95
페로프	1.1	38.41	107.56
페타이어	1.15	51.06	142.6

table2는 열중량실험을 통하여 얻은 자료를 식(7)에 대입하여 구한 페어망, 페로프 그리고 페타이어 각각의 n, E, A, 동역학 변수값을 나타낸 것이다.

페어망, 페로프 그리고 페타이어 각각의 분해 반응속도는 활성화 에너지(E)와 지수앞인자(A)를 결정하면 반응속도 상수는 온도 함수 형태로 나타낼 수 있다.

아래의 Fig8 은 온도변화에 따른 페어망,페로프,페타이어의 열분해 시간을 그래프로 나타낸 것이다.

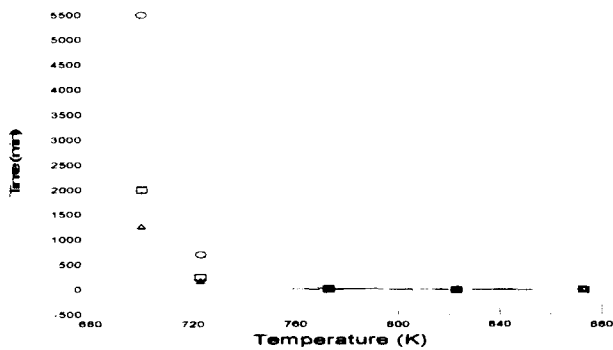


Fig8 theoretical time of pyrolysis for waste fishing net, rope tire

이것을 살펴보면 같은 온도에서 열분해에 필요한 시간은 페어망이 가장 짧고, 페로프, 페타이어 순으로 나타났고, 열분해가 가장 활발하게 일어나는 온도 범위 350°C에서 500°C 사이에서 열분해에 필요한 시간은 재료에 따라 약간의 차이가 있으나 15분에서 20분 전후로 나타났음을 알 수 있다

4. 결 론

지금까지 가연성 해양폐기물을 열분해처리하기 위한 장치의 설계 및 운전자료를 획득하기 위하여 여수 앞바다에서 수거한 페로프, 페어망 그리고 페타이어를 TGA를 이용한 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 물질의 종류와 승온속도(°C/min)에 따라 약간의 차이는 있었으나 200°C에서 열분해가 시작되어 500°C 정도에서 종료된다.
- 2) 승온속도(°C/min)가 느릴수록 같은 온도, 같은 온도 범위에서 질량감량이 늦게 나타났다.

- 3) 승온속도(°C/m)가 느릴수록 열분해반응이 진행되는 온도범위가 좁아져서 열분해 반응이 종료되는 온도가 낮아진다.
- 4) 페로프, 페어망은 300°C~450°C 사이에서 그리고 페타이어는 350°C~550°C 사이에서 열분해가 가장 활발하게 일어났다.

- 5) 열분해에 필요한 시간은 온도가 높을수록 감소하였고, 페어망, 페로프, 페타이어 순으로 같은 온도에서 열분해에 필요한 시간이 길고, 열분해가 가장 활발하게 일어나는 온도 범위에서 열분해에 소요되는 시간은 15분에서 20분 정도로 나타났다.

참 고 문 헌

- (1) 해양연구소 선박해양분소, "수중침적 폐기물 정화사업 실태조사 및 분포도작성사업", 1999. 12
- (2) Wesley WM. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis", JOHN WILEY & SONS, 2nd Ed, 1974.
- (3) H. L. Friedman, "Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic", Journal of Polymer Science, 6, 183, 1963
- (4) J. Antal. Jr., H. L. Friedman, F. E. Rogers, "Kinetics of Cellulose Pyrolysis in Nitrogen and Steam", Combustion Science and Technology, 21, 141, 1980
- (5) Ja-Kong Koo, Seok-Wan Kim, "Reaction Kinetic model for optimal Pyrolysis of Plastic Waste Mixtures", ISWA, pp 515-529 (1993년)
- (6) Chao-Hsiung Wu, Ching-Yuan Chang, Jwo-Luen Hor, Shin-Min shih, Leo-Wang Chen, Feng-Wen Chang, "On the Thermal Treatment of Plastic mixtures of MSW : Pyrolysis Kinetic", Waste management Vol 13, pp 221-235 (1993)
- (7) 선도원, 김영성, 배달희, 조성호, 손재익, 벤치 규모 유동층 페플라스틱 열분해, J. Korea Solid Wastes Engineering Society Vol. 12. (1). pp 120 ~ 130 (1995)
- (8) 정수현, 김상국, 신대현, 김동찬, 오일 회수를 위한 페타이어/폐유 복합 열분해, J. Korea Solid Wastes Engineering Society Vol. 14(5), pp 484 ~ 490 (1997)
- (9) 통상산업부, 페플라스틱 열분해 상업화 공정개발 최종 보고서, (1998)
- (10) 김승수, 윤왕래, 김성현, "회분식 반응기에서 폐유험유 열분해 반응특성", 화학공학 제 37권 제 6권, pp 828 ~ 833, (1999.12)
- (11) E. S. Freeman. B. Carroll, "The application of thermoanalytical technique to reaction kinetics.", The Journal of Physical Chemistry, 62, 394, 1958
- (12) 김승도, "Pyrolysis of Scrap Tire Rubbers" University of Wisconsin-Madison, ph.D, Thesis.(1995).