

## 도시생활폐기물과 저품위 무연탄 혼합연료의 열분해 반응특성

# Pyrolytic Reaction Characteristics of a Mixed Fuel of Municipal Solid Wastes and Low-grade Anthracite

오광중<sup>†</sup> · 이형돈 · 서종범 · 전수빈 · 조상원\*

Kwang-Joong Oh<sup>†</sup> · Hyung-Don Lee · Jong-Beom Seo · Soo-Bin Jeon · Sang-Won Cho\*

부산대학교 사회환경시스템공학과 · \*한국폴리텍VII대학 에너지환경과  
Department of Environmental Engineering, Pusan National University  
\*Department of Energy and Environment, Korea PolytechnicVII College

(2010년 9월 15일 접수, 2010년 11월 26일 채택)

**Abstract :** The objective of this study was to investigate the pyrolytic reaction characteristics of a mixed fuel of municipal solid wastes and low-grade anthracite. The reaction variables are pyrolysis condition of mixing ratio, reaction temperature, temperature increase rate. As a result, the optimum mixing ratio was 20 wt.% low-grade anthracite in MSW, which maintains for the low heating value over 3,500 kcal/kg on pyrolysis. The most high reaction velocity constant was shown at 700°C. Also, under the all experimental condition, the reaction velocity constant increased linearly as temperature rate increase, but pyrolysis has to be considered electric power cost and yield of char at lower temperature rate.

**Key Words :** Pyrolysis, Reaction Velocity Constant, Reaction Degree

**요약 :** 본 연구의 목적은 생활폐기물에 저품위 무연탄의 혼합 후 열분해 반응 특성을 연구하는데 목적이 있다. 반응 변수로 혼합율, 반응온도, 승온속도에 따른 열분해조건을 고찰하였다. 그 결과, 저품위 무연탄 20 wt.%를 첨가한 혼합 시료가 3,500 kcal/kg 이상의 저위발열량 확보를 위한 최적의 혼합비로 나타났다. 가장 높은 반응속도상수 도출을 위해서는 700°C의 조건에서 이루어 질 것으로 판단되었다. 또한 시간당 온도의 비가 증가할수록 반응속도상수가 선형적으로 높게 나타났으나, 열분해 시 전력비 상승 및 열분해 생성 char의 수율 등을 고려하여 더 낮은 승온속도에서 열분해가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

**주제어 :** 열분해, 반응속도상수, 반응차수

## 1. 서론

2008년도 기준 폐기물 처리구조는 매립 20.3%, 소각 19.9%이며 재활용은 59.8%로 지속적으로 증가하고 있다. 이에 최근 우리나라에서는 폐기물 발생량 자체를 줄이고, 발생된 폐기물의 재활용 및 위생적 처리를 위해 지속적인 정책수립을 진행하고 있으며, 지난 2007년에 변화된 정책여건과 전망을 반영하여 폐기물관리 대책과 관련된 수정계획을 수립·수정 하였다. 하지만 생활폐기물과 관련된 처리 중 소각은 대기오염물질, 특히 다이옥신의 발생이 필연적이며, 중금속을 함유한 소각재의 안정적인 처리가 문제가 되고 있다. 또한 재활용의 경우 재활용과정에서 불순물 및 환경오염물질처리 비용의 발생과 낮은 상품가치로 인해 해결방안을 강구하는데 많은 연구와 투자가 필요한 상황이다.

석탄채굴과정에서 석탄폐석으로 발생되는 저품위 무연탄은 불순물 처리비용이 과다하고 광산별 폐석의 품질이 상이하여 낮은 상품성 때문에 그 처리에 어려움이 있고, 적재·보관장에서 강수 시 산성폐수의 발생으로 인한 농작물 피해와 수중생태계 파괴, 폐석 유실에 따른 도로, 하천 및 농경지 등의 매몰과 산림 훼손 등의 재해 발생 문제가 발생되고 있다. 따라서 도시생활폐기물의 소각 및 재활용에서

드러나는 문제점과 저품위 무연탄의 열에너지 회수에 따른 방안으로 열분해처리방법 및 고온용융열분해방법이 대두되고 있는데, 열분해는 과거의 폐기물 처리를 목적으로 하는 소각, 매립 등의 2차 오염을 유발시키는 기술에서 탈피하여 폐기물을 원료로 하여 char, tar, gas 등의 유용한 자원과 에너지를 생산함으로써 무배출시스템을 지향하는 에너지 회수공정이다.<sup>1-3)</sup> 따라서 본 연구에서는 국내 도시생활폐기물에 저품위 무연탄을 혼합한 시료를 열분해 처리 시 발생하는 char의 발생량, 조성 및 발열량을 분석하고, 저품위 무연탄의 혼합율에 따른 열분해 반응속도, 승온속도 등의 열분해조건 등의 변화에 따른 열분해 특성을 비교·분석을 하였다. 또한 열분해 조건에 따른 생성 char의 변화 및 특성에 대한 연구결과를 통하여 생활폐기물과 저품위 무연탄의 효율적 처리를 위한 적정혼합비 및 최적의 열분해 온도 도출, 저품위 무연탄의 첨가에 따른 열분해 반응차수 및 반응속도 상수를 도출하였다.

## 2. 이론적 고찰

### 2.1. 승온열분해 특성

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: kjoh@pusan.ac.kr Tel: 051-510-2417 Fax: 051-583-0559

도시폐기물은 다양한 성상으로 이루어졌으나, 반응 특성이 상이한 셀룰로오스계열과 플라스틱계열의 2성분으로 크게 분류 할 수 있다. 셀룰로오스계열은 천연물질이 추가 되고, 합성물질을 첨가하여 제조되며 종이류와 섬유류, 목재류, 피혁류 등의 폐기물로 분류 할 수 있고 가장 큰 특징은 넓은 온도와 시간에서 3단 열분해(pre, main, post pyrolysis)이다. 플라스틱계열은 각종 플라스틱제품과 비닐류, 고무류이며, 셀룰로오스보다 좁은 온도와 시간범위에서 열분해가 급속하게 일어난 후 반응이 완결되는 1단 열분해반응을 한다. 셀룰로오스계열은 열분해가 일어난 후 char, gas, tar 3종의 물질이 생성되지만 플라스틱계열은 휘발성물질로만 전환되는 특징이 나타난다.<sup>3-6)</sup>

**2.2. 혼합열분해 동력학**

Ying 등<sup>7)</sup>은 혼합시료의 질량감소량을 다음 식 (1)과 같이 표현하였다.

$$\frac{dV}{dt} = k(V_0 - V) \tag{1}$$

여기서, V는 시간 t까지 전개된 휘발분의 질량분율을 나타내며, V<sub>0</sub>는 t → ∞일 때의 v값이며, 속도상수 k는 전형적으로 Arrhenius form을 따른다.

앞의 식을 초기조건 t = t<sub>i</sub>일 때 V = V<sub>i</sub>를 이용하여 적분하여 직선식 (2)을 얻었다.

$$\ln(V_0 - V) = \ln(V_0 - V_i) - k(t - t_i) \tag{2}$$

따라서 본 실험에서는 위에서 제시된 동력학 모델을 종합하여 동력학 상수를 아래와 같이 구하였다. 비등온 열분해일 경우의 반응차수를 계산하기 위해서 식 (3)의 미분법을 이용하여 각 승온속도에 따른 반응차수와 속도상수를 계산하였다.

$$\ln(-\beta \frac{dX}{dT}) = \ln k + \alpha \ln(1 - X) \tag{3}$$

여기서 β는 승온속도, T는 온도, k는 속도상수, X는 전환율 그리고 α는 반응차수이다.

또한, 열분해 반응온도별 반응차수를 구하기 위하여 전환율 X를 도입하여 분해반응 속도식은 다음의 식 (4)과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\frac{dX}{dt} = k(1 - X)^n \tag{4}$$

여기서 k는 반응속도상수(min<sup>-1</sup>), n은 반응차수 그리고 t는 반응시간(min)을 의미한다. 그리고 전환율 X는 다음 식 (5)과 같이 정의된다.

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_a} \tag{5}$$

W<sub>0</sub> : 반응초기의 시료량, W<sub>a</sub> : 시료내의 회분량, W : 어느 일정 순간의 시료무게

양변에 자연로그를 취하면 식 (6)이 된다.

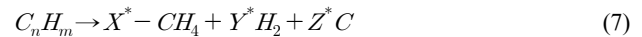
$$\ln\left(\frac{-dX}{dt}\right) = \ln k + n \ln(1 - X) \tag{6}$$

log-log 좌표에 좌변을 y축, 우변의 ln(1 - X)를 x축으로 plot하게 되면 기울기 n이 반응차수가 되고 절편이 반응속도상수가 된다.<sup>8-10)</sup>

**2.3. 열분해 가스 특성**

일반적으로 열분해 반응온도가 600℃ 이상에서 주로 gas가 생성되는데, 특히 500℃ 이상의 반응온도에서 생성된 물질들이 계속적으로 분해되어 gas로 변환되어지고, tar와 같은 액상물질보다는 char에서 안정적으로 머물 수 있는 H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 등의 gas가 주로 발생하게 된다.<sup>12)</sup>

열분해 공정에서의 가스 생성은 다음과 같은 반응에 의해 나타난다.



식 (7)에서 나타나 듯 탄화수소계열의 고형물을 열분해할 경우 H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C로 분해되고, CH<sub>4</sub>는 식 (8)에서 H<sub>2</sub>O와 반응하여 CO와 H<sub>2</sub>로 변화되고, 식 (7)에서 분해되어진 C는 식 (9), (10)에서 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>와 고온에서 반응하게 되는데, 이런 반응을 통해 CO와 H<sub>2</sub>가 증가하고, CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>는 감소한다.<sup>5)</sup>

**3. 실험장치 및 방법**

**3.1. 시료의 제조**

본 연구에서 사용된 생활폐기물 시료는 부산시 해운대 소각장에서 채취한 생활폐기물을 각 성상별로 분류·건조한 후, 환경부에서 제공하는 ‘생활폐기물 연평균 삼성분 분석’을 참고한 국내 생활폐기물의 평균 수분량을 첨가·혼합하여 제조하였다. Table 1은 채취한 생활폐기물의 평균 조성비를 나타내었으며, 저품위 무연탄 시료는 경북 상주에서 채굴된 저품위 무연탄으로, 공정시험법상의 수분함량 측정

**Table 1.** Average composition of municipal solid waste from Haeundae

Components	Unit	Wet	Dry
Paper	wt. %	25.5	40.0
Wood	wt. %	5.1	2.9
Vinyl, Plastic	wt. %	20.0	14.1
Food	wt. %	34.2	7.0
Fiber, Leather	wt. %	6.0	6.4
Incombustible	wt. %	8.9	29.6
etc.	wt. %	0.0	0.0

법에 따라 dry oven에서 105°C의 온도로 4시간 건조한 결과 수분함량이 4% 전후였다. 그리고 roller mill로 분쇄하였으며, 이 시료에 대한 원소분석은 Perkin-Elmer 240C Elements Analyzer와 LECO CHNS 932를 사용하여 분석하였다.

### 3.2. 실험 장치

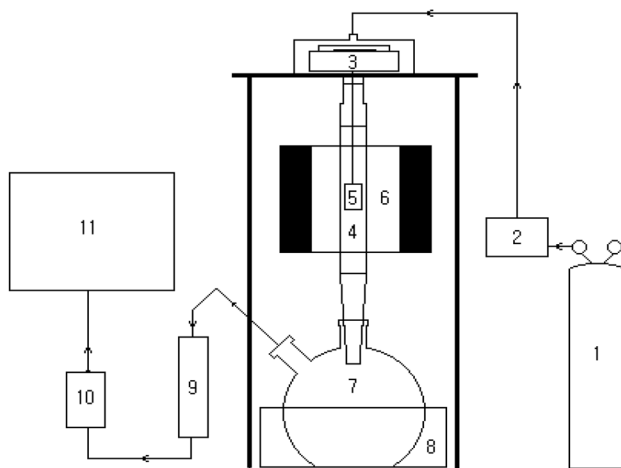
열분해 실험에서는 국내 생활폐기물 중 함수율 45 wt.%인 대표시료를 대상으로 승온속도에 따른 열분해 특성 및 생성물의 특성변화를 측정하고자 하였다. 본 실험에서 사용한 장치를 Fig. 1에 나타내었으며 열분해 반응기, 타르응축부 및 가스포집부로 구성되어 있다. 반응기의 경우 내열성이 좋은 석영관을 사용하여 외경 40 mm, 내경 35 mm, 길이 400 mm의 크기로 제작하였으며, 사용된 전기로는 열전사에서 제작한 Single Zone Tube Furnace (200 V, 900 kW)로서 1,000°C까지 가열하여 실험을 수행할 수 있다. 또한 열분해 실험 중 시료의 무게변화를 매 시간마다 측정할 수 있도록 Balance를 반응기 위에 설치하였으며, Balance와 석영관을 하나의 밀폐된 공간으로 제작함으로써 열분해 실험 전에 아르곤가스(순도 99.99%, Ar)를 주입하여 반응기 전

체를 무산소 분위기를 만들었다. 이 때 사용되어진 Balance는 OHAUS의 ITEM. No. SD2020이며, 반응기에 주입되어지는 아르곤가스의 유량을 BROOKS의 MFC 5850E를 사용하여 일정하게 유지하였다. 또한 시료를 담을 수 있는 Sample Basket은 내열성이 좋은 stainless steel을 사용하여 외경 30 mm, 길이 100 mm의 크기로 제작하였으며, 열분해 시 발생하는 생성물을 회수하기 위해 수냉식 응축기 및 2중으로 제작된 Trap을 설치하였다. 또한 시료온도의 측정을 위해 K-type 열전대를 설치하였으며, 로는 관형로로 전기에 의해 가열되며, 온도프로그램은 조건별 승온속도(10, 20, 30°C/min)로 가열된다. 저분자 기체는 반응기를 통해 계속 빠져나가고, 타르성분은 반응기 바닥을 통해 연속적으로 설치된 1개의 응축기를 통해 응축되며 응축기는 드라이아이스로 냉각을 시키며, 다음 단계인 가스포집부의 앞부분에 유리 섬유 trap을 설치하여 응축기에서 포집되지 않은 oil입자들을 제거한다. 마지막으로 생성된 가스는 valve를 통해 배출된다. 이렇게 얻어진 열분해 가스의 발생량은 SHINAGAWA에서 제조된 Dry Gas Test Meter DC-2를 사용하였다.

### 3.3. 실험 변수 및 방법

생활폐기물과 저품위 무연탄 혼합 열분해 실험은 최종온도를 800°C로 고정한 후 초기온도에서 최종온도에 이르기까지 걸리는 체류시간을 10°C/min으로 하였으며, 이렇게 수행된 열분해 생성물 중 완전한 char가 생성 종료되는 온도를 열분해 종료시점으로 하였고, 이때의 char 생성량이 반응온도에 따라 어떻게 변화하는지를 고찰하였다. 시료의 제조방법에 따라 무연탄과 생활폐기물을 혼합하였고, 300~800°C까지의 반응온도를 변수로하여 각각의 온도에서의 char 수율을 나타내었다. 또한 각 시료의 수분함량과 저품위 무연탄의 밀도에 따른 혼합특성을 알아보기 위해 수분함량 45 wt.%의 생활폐기물 시료 각각에 저품위 무연탄을 10, 20, 30, wt.%를 첨가하여 수분 함량을 조절하였다. 또한 혼합시료의 총질량은 각 실험에서 최적의 질량으로 판단된 106.9 g, 승온속도는 10°C/min, 아르곤주입량은 100 mL/min으로 일정하게 유지시켰다.

실험방법은 열분해 실험을 실시하기 위한 석영관을 furnace 내에 설치하고 시료를 주입하기 10분전부터 석영관 상부로부터 아르곤가스를 100 mL/min으로 주입하여 반응기 내를 완전한 무산소 상태로 만들었다. 생활폐기물과 저품위 무연탄 혼합시료는 각각의 비율에 맞춰 혼합 후 단단히 봉쳐 sample basket에 넣었으며, 그 후에 시료를 담은 basket을 석영관 내에 주입 후, 시료와 열전대의 온도편차를 최소화하기 위해 열전대의 온도감지부분을 시료 바로 윗부분에 설치하였으며, 무산소 상태를 계속 유지하기 위해 반응기를 다시 밀폐한 후 아르곤 가스를 10분간 더 100 mL/min으로 흘려주었다. 그 후 dry test gas meter로 아르곤 가스 유량을 측정하여 100 mL/min으로 유지되는지 점검하였으며, Furnace의 control box를 시행하고자하는 각각 실험의 조건에 맞게 조작한 후 로의 온도를 올려주었다. 가스성분은 GC (Donam



- |                  |                        |
|------------------|------------------------|
| 1. Ar Gas        | 7. Condenser           |
| 2. MFC           | 8. Water Bath          |
| 3. Balance       | 9. Trap                |
| 4. Quartz Tube   | 10. Dry Gas Test Meter |
| 5. Sample Basket | 11. Gas Chromatography |
| 6. Furnace       |                        |

**Fig. 1.** Schematic diagram of the experimental apparatus.

**Table 2.** Conditions of gas chromatography analysis

Parameter	Condition
Column	SUS 4,5 m (15 ft)×3 mm (1/8 in)
Column packing material	Silica gel (80/100 mesh)
Detector	TCD
Injection Temp.	120℃
Detector Temp.	120℃
Column Temp.	80℃
Carrier gas	Argon (Ar) 99,999%
Flow rate	30 mL/min
Current	120 mA

**Table 3.** Elemental analysis of MSW and low-grade anthracite

	C	H	O	N	S
MSW	21,81	2,63	11,72	0,39	0,13
Low-grade anthracite	50,5	0,57	7,17	0,35	0,32

**Table 4.** Experimental variables and conditions

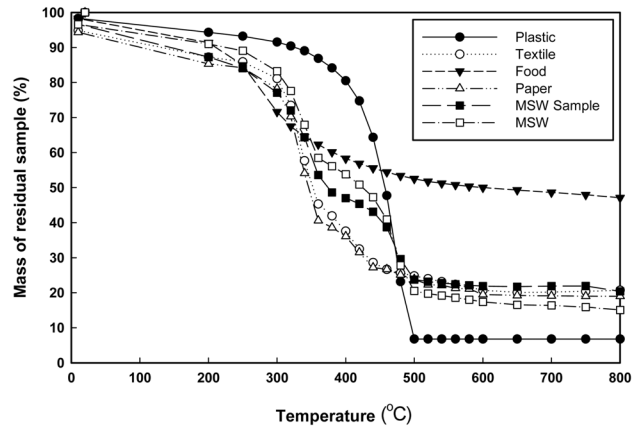
Variables	Conditions
Anthracite mixing ratio (wt.%)	0, 10, 20, 30
MSW source	Haeundae
Anthracite source	Sang-ju, Hungjin
Heating rate (℃/min)	10, 20, 30
Reaction temperature (℃)	400, 500, 600, 700, 800

GC 6200)를 이용해 분석하였으며, 이때의 column은 Silica gel (stainless steel 4.5 m (15 ft)×3 mm (1/8 in)을 사용하였고, 가스크로마토그램의 조건은 Table 2와 같다. 가스분석방법은 로의 온도를 상승시킨 후 60분 동안 dry test gas meter를 통하여 유량 측정과 동시에 teflon bag에 발생된 열분해 가스를 포집하였으며, 반응이 끝난 후 GC를 이용해 분석하였다. 본 연구에서 사용된 시료의 조성을 Table 3에 나타내었으며, 실험의 조건 및 변수를 Table 4에 나타내었다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4.1. 생활폐기물의 질적변화에 의한 영향

국내 생활폐기물은 구성성분에 따라 열적 감량의 형태가 달라지기 때문에, 국내 생활폐기물의 대표적 분류 항목인 종이류, 플라스틱류, 섬유류, 음식물류, 목재류, 혼합시료, 그리고 국내 생활폐기물을 대상으로 열적감량 특성을 분석하였다. 승온속도 10℃/min으로 각 시료에 대한 열중량분석(TGA)을 실시한 결과를 Fig. 2에 나타낸 결과, 종이의 경우 감량속도곡선에 340~365℃, 380~440℃의 변곡구간이 나타났으며, 종이는 열분해 시 100℃ 정도에서 수분 증발을 시작으로 열분해가 나타나 약 220℃에서 헤미셀룰로오스 열분해가 진행되며, 약 340℃에서 셀룰로오스가 분해되는 것으로 나타났다. 또한 리그닌은 낮은 온도에서 높은 온도까지 분해되는데 400℃ 이상에서도 분해되기 때문에, 첫 번째 변곡점은 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스의 분해로, 두 번째



**Fig. 2.** Mass of MSW samples with respect to the pyrolysis temperature.

변곡점은 리그닌으로 판단된다. 음식물류는 200℃와 300℃에서 최대 중량변화가 나타났으며, 120~650℃ 구간의 넓은 온도범위에서 열분해가 나타났다. 섬유류의 경우 종이와 유사하게 나타났으며, 이는 셀룰로오스 성분이 섬유류의 주를 이루기 때문으로 판단되고, 플라스틱류의 경우는 400~500℃ 사이에서 대부분 분해가 일어나는 것으로 나타났다. 따라서 이론적 고찰의 승온열분해 특성에서 나타난 바와 같이, 국내생활폐기물의 열분해 반응의 경우 약 100℃, 325℃, 475℃ 3개의 변곡점이 나타났으며, 이는 넓은 온도와 시간에서 3단열분해(pre, main, post pyrolysis)과정을 보이는 생활폐기물의 특징이 잘 나타난 것으로 판단된다. 또한 최종 감량 온도는 630℃ 부근으로 나타났으며, 초기 중량 감소는 수분의 증발에 기인한 것으로 판단된다. 따라서, 국내 생활폐기물은 100℃ 부근에서 증발하는 수분을 제외한 경우, 열분해 구간 및 중량 감소율은 개별성분들의 열중량 감소율과 건조조성비율이 반영된 결과이고, 플라스틱 및 음식물류를 제외한 대부분의 시료의 분량변화는 유사한 경향이 나타났다.

### 4.2. 생활폐기물과 저품위 무연탄 혼합율에 의한 영향

#### 4.2.1. 열분해 생성물 비교

먼저 생활폐기물에 저품위 무연탄을 10.0, 20.0, 30.0 wt.% 첨가하였을 때, 생활폐기물과 저품위 무연탄의 9:1 비율 시료는 수분, 가연분, 회분의 비율이 각각 31.3, 44.1, 24.7 wt.%였으며, 8:2 비율일 경우 28.1, 43.3, 28.6 wt.%였다. 특히 7:3으로 혼합했을 경우 25.3, 42.1, 32.6 wt.%로 나타나 혼합 시료 중 가장 낮은 수분함량을 보여 가장 높은 저위 발열량을 얻을 수 있으나 타시료에 비해 회분의 경우 32.6 wt.%로 소각 후 회분 매립량 과다로 사용 효율이 저감되는 것으로 나타났다. 결론적으로 저수분, 고회분의 저품위 무연탄비율이 증가할수록 수분이 감소, 회분은 증가하지만 가연분의 감소량은 적어 열분해 시 발생하는 char의 일정 수율이 가능한 것으로 나타났다. Table 5에 성상별 생활폐기물과 저품위 무연탄의 혼합 시료별 열분해 생성물의 수득율을 나타내었다. 따라서 생활폐기물과 저품위 무연탄의 혼

**Table 5.** Pyrolytic products of mixed fuel samples of low-grade anthracite at 700°C

	Char (wt.%)	Tar (wt.%)	Water (wt.%)	Gas (wt.%)	LHV (kcal/kg) before pyrolysis	LHV (kcal/kg) after pyrolysis
MSW only	25.70	7.35	41.35	25.60	1753.94	3849.73
90% MSW: 10% anthracite	34.16	7.44	34.22	24.18	1974.48	3987.92
80% MSW: 20% anthracite	40.01	6.72	29.94	23.33	2187.90	4045.67
70% MSW: 30% anthracite	45.13	6.03	26.43	22.41	2411.38	4102.38

합 열분해 시 char 생성율의 증가 유도를 위해 저품질 무연탄의 혼합율을 증가시키는 것이 유리하지만, 연소 후 매립 등의 방법으로 처리되어야 하는 회분의 함량에 따라 30.0 wt.% 이하의 혼합율로 결정되어야 한다.

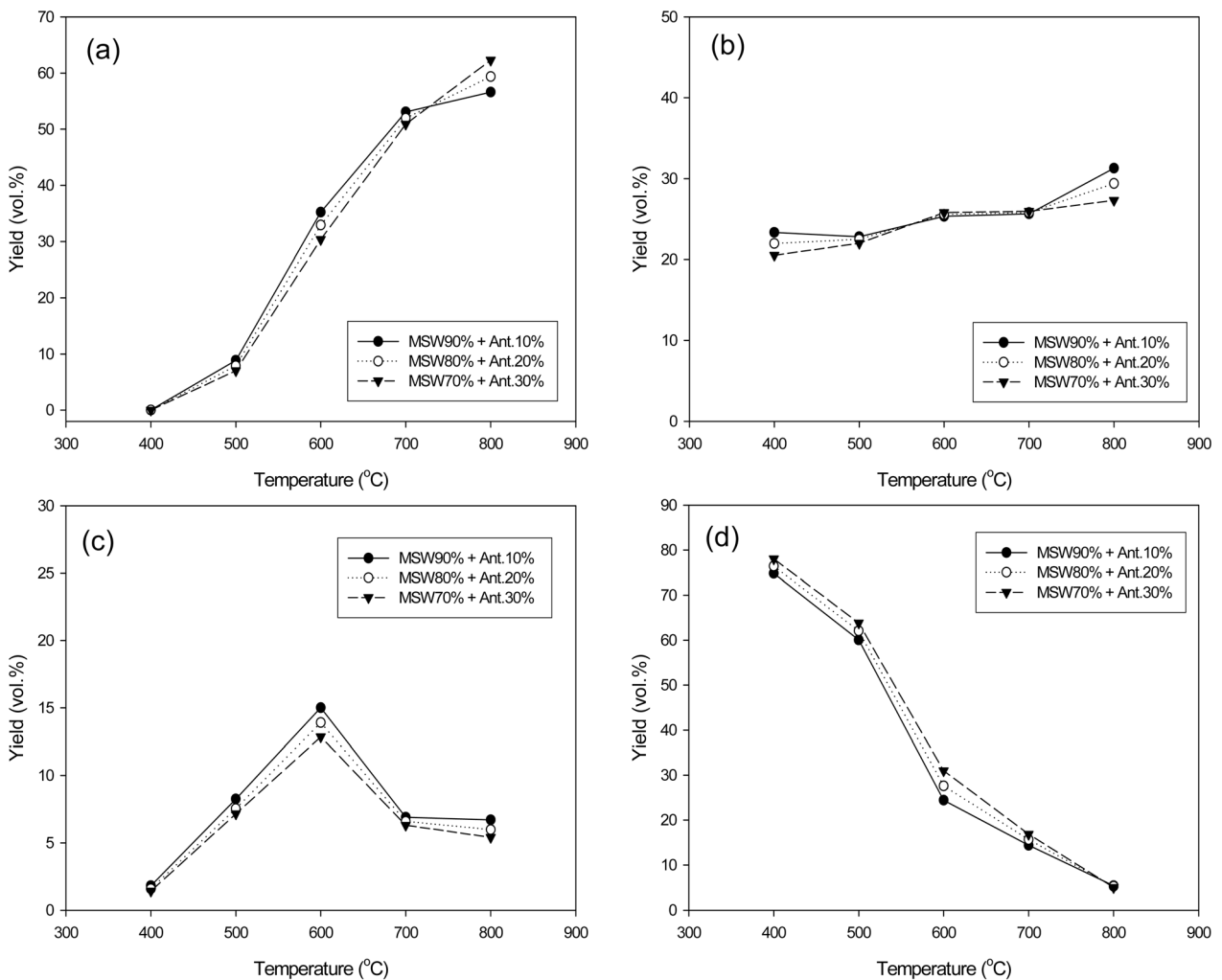
**4.2.2. 발열량 변화**

생활폐기물과 저품질 무연탄 혼합시료의 열분해 후 char

의 저위발열량 변화를 분석하였으며, 발열량은 원소분석을 실시하여 Dulong 공식에 적용하여 도출하였다. 생활폐기물과 저품질 무연탄 및 생활폐기물에 저품질 무연탄을 10.0, 20.0, 30.0 wt.% 혼합한 시료의 저위발열량은 각각 1,974 kcal/kg, 2,188 kcal/kg, 2,411 kcal/kg으로 나타났으며, 열분해 후의 생활폐기물 단일 시료의 평균 저위발열량은 3,849 kcal/kg, 혼합시료는 4,045 kcal/kg으로 나타났다. 저품질 무연탄의 첨가량을 증가시킬수록 저위발열량은 약간 증가하는 경향을 보였고, 이러한 증가는 열분해 후 높은 열량으로 얻어진 저품질 무연탄의 char의 비례적인 증가에 기인하는 것으로 판단된다.

**4.2.3. 온도에 따른 열분해 생성가스의 조성변화**

혼합율에 따른 가스 생성율 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 온도에 따른 생성가스의 수율에서 H<sub>2</sub>는 400°C 이후에서 발생하여 온도증가에 따라 발생량이 증가하였고, CO는 발생량이 다소 증가하나 그 증가폭은 미미하였다. CH<sub>4</sub>는 600°C 까지 꾸준히 증가하다 600°C 이후부터 감소하였으며, CO<sub>2</sub>는 300°C부터 차츰 감소하기 시작하여 500~600°C 구간에서



**Fig. 3.** Yield of (a) H<sub>2</sub>, (b) CO, (c) CH<sub>4</sub>, (d) CO<sub>2</sub> from the pyrolysis of mixing fuel samples (unit : vol.%).

그 감소폭이 최대에 달했으며, 초기 80 vol.%에 육박하던 생성량은 800°C에서 10 vol.% 미만으로 감소하였다. 이러한 결과는 대체적으로 열분해 가스특성<sup>5)</sup> 중 생성 gas 및 발생량과 비교적 일치하는 것으로 나타났다. 저품위 무연탄 첨가로 인한 영향은 첨가량을 증가시킬수록 H<sub>2</sub>는 그 발생량의 증가폭이 700°C까지 첨가량에 비례적으로 감소하나, 700°C 이후에는 첨가량과 비례하여 증가하였으며, CO의 경우, 500~700°C에서 혼합율에 관계없이 일정한 생성율을 보였다. CH<sub>4</sub>의 경우는 무연탄의 혼합율이 높아질수록 낮은 생성수율을 보였다. 이런 경향은 600°C의 열분해 온도 구간에서 가장 두드러지게 나타났는데, 이온도에서 생활폐기물과 저품위 무연탄의 혼합율이 9:1인 시료의 CH<sub>4</sub> 생성율이 15.01 vol.%이었던 것에 반해 저품위 무연탄의 혼합량이 30 wt.%로 증가하였을 때는 12.85 vol.%로 2.16 vol.% 줄어들어 CH<sub>4</sub>가 낮은 발생율을 보이는 것은 저품위 무연탄의 영향이 있음을 확인하였다. CO<sub>2</sub>는 400°C에서 70 vol.% 이상의 높은 생성율을 보였으나, 온도가 증가함에 따라 감소되어 800°C에서는 약 5.0 vol.%의 생성율을 나타냈으며, 500~600°C 사이에서 감소폭이 가장 크게 나타났다. 600°C 이후의 열분해 구간부터 점차적으로 증가폭이 감소하여 800°C에서 거의 모든 시료가 일정한 CO<sub>2</sub> 생성율을 나타냈다.

4.3. 열분해 반응차수 및 속도상수

4.3.1. 열중량분석에 따른 반응차수 및 속도상수

이론적 고찰에서 언급했던 식 (1-2)을 통해 도출해 낸 식 (3)을 이용해 비등온 열분해 반응 시의 반응차수 및 속도상수를 도출하여 분석하였다. 먼저 생활폐기물과 저품위 무연탄 혼합시료의 혼합비별 열분해 결과를 Fig. 4에 나타내었는데, 혼합율에 관계없이 300~600°C에서 급격한 유기물 분해가 이루어졌으며, 9:1 시료는 총무게 잔류량 33.0%였으며, 8:2 시료는 38.1%, 7:3 시료는 43.1%로 나타났다.

혼합시료의 혼합비별 열분해 실험의 반응차수 및 속도상수를 Fig. 5에 나타내었다. 먼저 생활폐기물 100% 시료의

반응차수는 1차에 가까웠으나 저품위 무연탄 비율을 높여 갈수록 각 시료의 반응차수가 1차보다 점차 낮아졌는데, 이러한 결과는 식 (6)을 plot하여 얻은 결과를 통해 알 수 있다. 생활폐기물 100%시료의 반응차수는 1.1, 생활폐기물과 저품위 무연탄의 비가 각각 9:1, 8:2, 7:3일 때 0.9, 0.8, 0.5의 반응 차수를 보였으며, 저품위 무연탄 단일 시료의 반응차수는 0.4로 나타났고, 생활폐기물과 저품위 무연탄의 비가 7:3 비율의 혼합비에서 급격한 반응차수 감소가 나타났다. 각 시료의 승온 열분해에 따른 반응속도상수는 0.02~0.07 min<sup>-1</sup>으로 나타났으며, 저품위 무연탄 혼합율 증가에 따라 반응속도상수도 증가하는 경향을 보였다. 각 시료의 반응속도상수는 생활폐기물 단일시료의 경우 0.07 min<sup>-1</sup>, 생활폐기물과 저품위 무연탄의 비가 9:1, 8:2, 7:3의 경우 각각 0.05 min<sup>-1</sup>, 0.04 min<sup>-1</sup>, 0.03 min<sup>-1</sup>이었으며 저품위 무연탄 단일 시료는 가장 낮은 0.02 min<sup>-1</sup>로 나타났다. 생활폐기물에 저품위 무연탄을 각각 9:1, 8:2, 7:3 비율씩 혼합할 경우 반응속도상수는 생활폐기물 단일 열분해 반응속도상수에 비해 각각 0.71, 0.57, 0.43배의 반응속도상수를 가지는 것으로 나타나, 단위 시간동안 열분해 되어지는 양이 더욱 낮아지는 효율 감소를 가져왔다. 또한 저품위 무연탄의 함량이 20 wt.%까지 일정한 경향을 보이는데 반해 30 wt.%의 혼합 시료의 반응차수가 현저한 차이를 보이며, 즉 혼합비에 따른 반응속도상수의 변화는 지수함수관계<sup>11)</sup>를 갖고 있는 것으로 나타났다. 반응속도 상수의 증가 측면을 고려해 볼 때, 8:2의 시료가 생활폐기물과 저품위 무연탄 혼합 열분해 특성을 가장 잘 나타내는 적정 혼합비로 판단되었다.

4.3.2. 승온속도에 따른 열분해

Fig. 6은 생활폐기물 80%와 무연탄 20%의 혼합시료 106.9 g의 승온속도별 열분해 실험결과이다. 열분해율은 승온속도가 낮아짐에 따라 400°C까지의 낮은 온도에서 급격한 감소율을 보였으나, 400~800°C의 구간에서는 승온속도가 높아질수록 더 많은 열분해 반응이 나타났으며, 700°C 이후

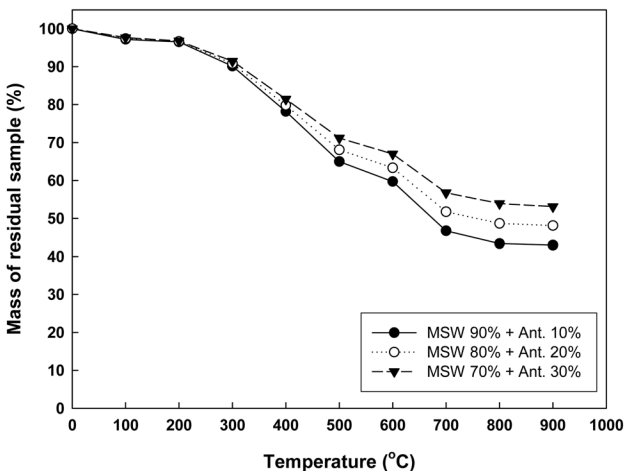


Fig. 4. Mass of mixing fuel samples with respect to the pyrolysis temperature at a heating rate of 10°C/min.

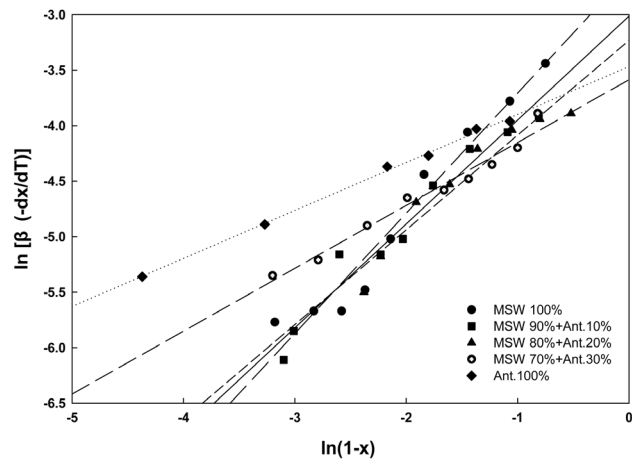


Fig. 5. Plots of  $\ln(-\beta \frac{dX}{dT})$  with respect to  $\ln(1-X)$  for the pyrolysis of mixing fuel samples.

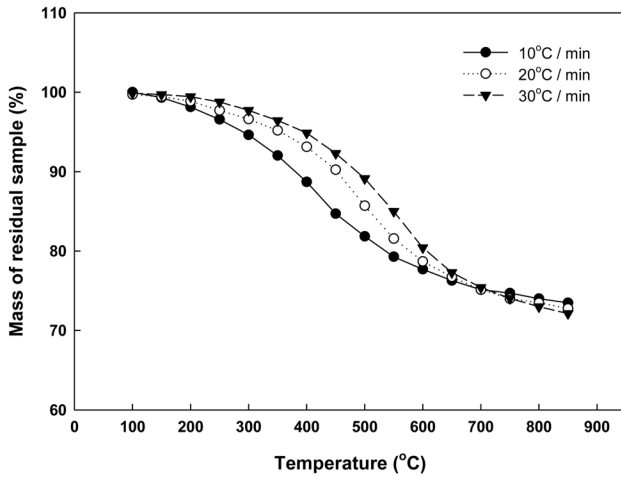


Fig. 6. Mass of a 80% MSW and 20% anthracite sample with respect to the pyrolysis temperature.

의 열분해 구간에서는 최종 열분해 생성물이 승온속도에 관계없이 유사한 값을 나타내었다. 따라서 승온속도가 상승하면 최종 열분해량이 감소하는 경향을 보이기는 하나, 이는 극히 미미한 변화로 700°C 이후 최종 열분해량은 승온속도에 무관하게 거의 일정한 값으로 수렴하였다. 이는 열분해 반응이 승온속도 보다는 열분해 시간에 의존하는 것으로 판단되며 일정한 축열시간을 가진 후에는 승온속도 보다는 최종 반응온도에 영향을 받기 때문으로 판단된다.

Fig. 7은 10, 20, 30°C의 승온속도에 따른 반응차수를 나타낸 것이다. 10, 20, 30°C의 승온속도별 혼합시료의 반응차수는 각각 1.0, 0.9, 0.9의 반응차수가 나타났으며 생활폐기물과 저품위 무연탄의 8:2비율의 혼합시료 속도상수는 각각 0.05, 0.09, 0.17 min<sup>-1</sup>으로 나타나 승온속도가 증가할수록 계속적으로 증가함을 보였다. 승온속도를 10°C/min에서 20°C/min으로 증가할 시 반응속도 상수증가폭은 0.04 min<sup>-1</sup>이었으나 20°C/min에서 30°C/min으로 상승시켰을 때의 반응속도 상수 증가폭은 0.08 min<sup>-1</sup>로 두배의 반응속도 상승효과를 가져왔다.

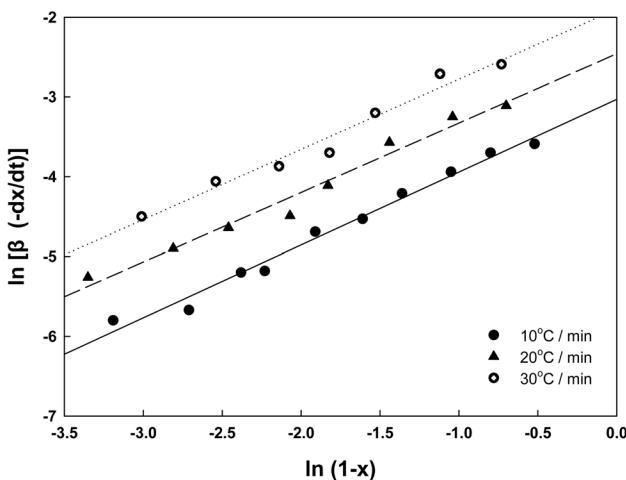


Fig. 7. Plots of  $\ln(-\beta \frac{dX}{dT})$  with respect to  $\ln(1-X)$  for a 80% MSW and 20% anthracite sample with different heating rates.

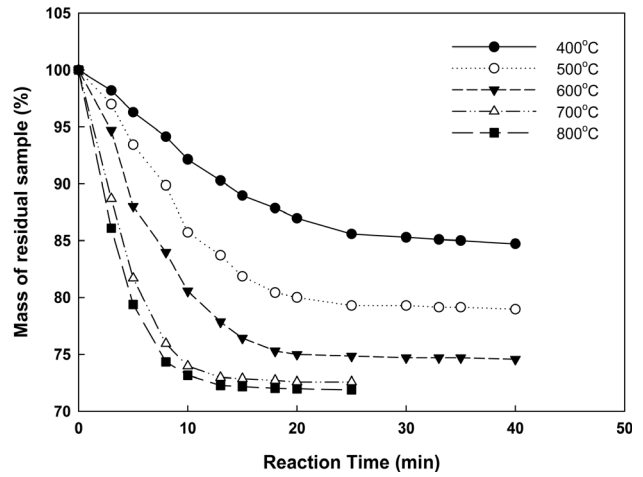


Fig. 8. Mass of a 80% MSW and 20% anthracite sample with respect to the pyrolysis reaction time.

#### 4.3.3. 반응온도에 따른 열분해

열분해 반응온도에 따른 반응차수와 반응속도상수를 계산하기 위해 위 식 (6)을 사용하여 분석하였다. 혼합시료의 반응온도별 열분해 실험결과를 Fig. 8에 나타내었다. 다른 온도 구간에 비해 800°C 이상의 지나친 급속 열분해는 짧은 반응시간으로 인한 특성 파악이 어려워 중량감소의 정확한 확인이 불가능하여 열분해 특성을 800°C 이하의 온도에서 파악하였다. 400~600°C의 반응온도와 비교 했을 때, 700°C 이상에서는 반응시간 10분 내외로 중량감소가 75% 이하로 떨어지면서 순간적인 열분해를 나타내었으며, 반응온도가 증가할수록 열분해율이 높게 나타났다.

혼합시료의 반응온도별 반응차수와 속도상수를 Fig. 9에 나타내었다. 반응차수는 대체로 1차보다 높게 나타났으며 속도상수는 반응온도가 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 열분해가 일어나는 반응온도를 각각 400, 500, 600, 700, 800°C로 하여 등온 열분해 하였을 때, 반응차수는 각각 1.6, 1.4, 1.3, 1.2, 1.2로 나타났으며 반응속도상수는 각각 0.09, 1.4, 1.3, 1.2, 1.2로 나타났으며 반응속도상수는 각각 0.09,

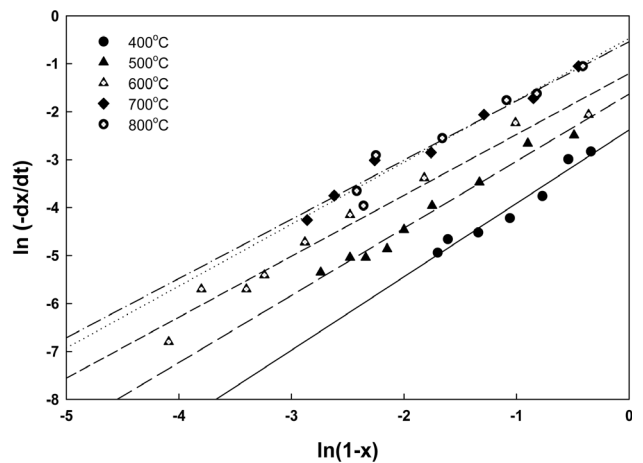


Fig. 9. Plots of  $\ln(-\frac{dX}{dT})$  with respect to  $\ln(1-X)$  for a 80% MSW and 20% anthracite sample with different pyrolysis temperatures.

0.20, 0.30, 0.55, 0.60 min<sup>-1</sup>의 결과를 보여 반응온도 700℃와 800℃의 반응차수 및 반응속도상수는 유사한 결과를 나타냈다. 따라서 반응속도상수는 Arrhenius 법칙으로 온도에 영향을 받는 것으로 나타났으며,<sup>11)</sup> 이를 통해 반응온도에 따른 열분해 시 열분해 효율을 고려할 때 700℃의 등온열분해 상태가 적정 공정온도라 판단된다.

## 5. 결론

생활폐기물에 저품위 무연탄의 혼합 열분해를 통해 발생하는 열분해고형물의 조성과 연료로서의 적정성도출과 최적화된 조업조건을 모색 및 효율적 처리를 위한 혼합율, 반응온도, 승온속도 등의 열분해 조건 등의 변화에 따른 열분해 특성을 비교·분석하고 열분해를 통한 반응차수 그리고 속도상수 등의 반응속도를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 첫째, 생활폐기물에 저품위 무연탄의 혼합 열분해 시 3,500 kcal/kg 이상의 저위발열량 확보에 따른 연료화 가능성, 안정적인 가연분, 높은 회수율 및 반응속도 상수를 상승시키고자 할 때 저품위 무연탄 20 wt.%를 첨가한 혼합시료가 최적의 혼합비인 것으로 판단된다. 둘째, 혼합 열분해 시 700℃에서 등온열분해 하는 것이 수율 및 경제성 측면에서 가장 효율적인 반응속도상수를 나타내어, 재활용 가능 열분해 생성물의 높은 회수가 기대되는 적정온도라 판단된다. 셋째, 열분해 후 발열량 상승을 위한 적정 혼합비로 확인된 8:2의 시료를 10, 20, 30℃/min으로 승온열분해 하였을 때, 시간당 온도의 비가 증가할수록 반응속도상수가 선형적으로 높게 나타나 30℃/min으로 승온하는 것이 반응차수 및 속도상수의 측면에서 고효율을 보이나 열분해 시 전력비상승 및 열분해 생성 char의 수율 등을 고려할 때, 이보다 낮은 승온속도에서 열분해가 이루어져야 할 것으로 판단된다. 넷째, 혼합 열분해 시, 저품위 무연탄의 비율이 증가할수록 혼합비별 반응속도상수가 증가하는 것으로 나타났으며 생활폐기물과 저품위 무연탄의 적정 혼합비인 8:2 혼합 시료의 400~800℃ 등온열분해에서 반응차수는 1.2~1.6, 반응속도상수는 0.09~0.60 min<sup>-1</sup>으로 나타나 경제성 및 열분해 생성물의 수율 측면을 고려 할 때, 700℃의 등온열분해가 최적의 조업 조건이라 판단된다.

## 사사

이 논문은 환경부의 「폐기물에너지화 특성화대학원사업」으로 지원 되었습니다. 이에 감사드립니다.

KSEE

## 참고문헌

1. Pyle D. L. and Zaror C. A., "Heat Transfer and Kinetics in the Low Temperature Pyrolysis of Solids," *Chem. Eng. Sci.*, **39**(12), 147~158(1984).
2. Arawal, R. K., "Kinetic of Reactions Involved in Pyrolysis of Cellulose. I : Three Reaction Model," *Can. J. Chem. Eng.*, **66**, 403~412(1988).
3. 조상원, 오광중, "고온용융 열분해를 위한 도시 고형폐기물의 쓰레기 특성과 압축에 관한 연구," *한국환경보건의학회*, **25**(1), 56~59(1999).
3. Michael L. Boroson., "Product Yields and Kinetics from the Vapor Phase Cracking of Wood Pyrolysis Tars," *AIChE J.*, **35**(1), 120~128(1989).
4. Rafael Bilbao., "Temperature Profiles and Weight loss in the Thermal Decomposition of Large Spherical Wood particles," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**(9), 1811~1817(1993).
5. Elizabeth A. Williams, Paul T. Williams., "Analysis of Products derived from The Fast Pyrolysis of Plastic Waste," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **40-41**, 347~363(1997).
6. 김진호, 손병현, 조상원, 이협희, 오광중, "압축한 도시고형폐기물의 열분해 특성," *대한환경공학회지*, **22**(5), 907~918(2000).
7. Ying Gang Pan, Enrique Velo and Luis Puigjaner., "Pyrolysis of blends of biomass with poor coals," *Fuel*, **75**(4), (1996).
8. Valerio Cozzani, Cristiano Nicoletta., "Modelling and Experimental Verification of Physical and Chemical Process during Pyrolysis of a Refuse-Derived Fuel," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**(1), 90~98(1996).
9. Font, R., Fullana, A., Conesa, J. A. and Llabador, F., "Analysis of pyrolysis and combustion of different sewage sludges by TG," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **58-59**, 927~941(2001).
10. Xiu Shuangning, Yi Weiming and Baoming Li., "Flash pyrolysis of agricultural residues using a plasma heated laminar entrained flow reactor," *Biomass & Bioenergy*, **29**, 135~141(2005).
11. Koo, J.-K. and Kim, S.-W. "Reaction kinetic model for optimal pyrolysis of plastic waste mixtures," *Waste Manage. Res.*, **11**(6), 515~529(1993).
12. Boroson, M. L., Howard. J. B., Longwell, J. P., et. al., "Products yields and kinetics from the vapor phase cracking of wood pyrolysis," *AIChE J.*, **35**, 120(1989).