

ORIGINAL ARTICLE

RDF와 탄화슬러지 혼합물의 열중량 및 열동역학 특성 연구

순지엔평 · 황현욱 · 김명균 · 느지오카 안토니 무투아 · 이창수¹⁾ · 김영주*

경북대학교 대학원 건설환경에너지공학부 환경에너지공학전공, ¹⁾위덕대학교 소방방재학과

Study on the Pyrolysis Kinetics of Mixture of RDF and Carbonized Sludge with Thermogravimetric Analysis

Jian Feng Sun, Hyeon Uk Hwang, Myung Gyun Kim, Antony Mutua Nzioka,
Chang Soo Lee¹⁾, Young Ju Kim*

School of Architectural, Civil, Environmental and Energy Engineering, Major in Environmental and Energy Engineering,
Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

¹⁾Department of fire and Disaster Prevention, Uiduk University, Gyeongju 38004, Korea

Abstract

After analyzing of heating value of four kinds of RDF, the RDF-D has the highest heating value, was chosen to be mixed with carbonized sludge by different ratio. The 85% : 15% ratio, which has the highest efficiency, was analyzed with thermogravimetric and pyrolysis kinetics. Applying of Kissinger method, activation energy was obtained from slope which is calculated from relation of $\ln(\beta/T_m^2)$ and $1/T_m$. The kinetic parameters obtained from Kissinger method were 46.06 kJ/mol of RDF, 55.99 kJ/mol of carbonized sludge and 40.68 kJ/mol of mixture of RDF and carbonized sludge. The mixture of RDF and carbonized sludge has the lowest activation energy and frequency factor, during thermal decomposition reaction it has the slowest reaction rate and needs the lowest energy. Although activation energy with pyrolysis of RDF was irregularly scattered, it showed that activation energy was stabilized by co-pyrolysis of RDF and additives(Carbonized Sludge).

Key words : Kinetics, Activation energy, RDF, Carbonized sludge, TGA, Kissinger method

1. 서론

국내의 인구증가와 산업의 발달로 삶의 질 향상에 따른 각종 폐기물들의 발생이 늘어나고 있다. 2012년 이후 폐기물 해양배출 관련 국제협약에 의해 유기성 슬러지의 해양 투기가 전면 금지되어 향후 유기성 슬러지의 환경 친화적 처리기술 개발이 사회 문제로 부각될 것으로 전

망되고 있다(Han et al., 2015). 폐기물을 에너지원으로 재활용하는 기술이 개발되고 있으며, 그 중 가장 실용적인 기술로 불연물과 수분을 제거하고 남은 가연물을 연탄이나 생활폐기물과 같이 성형하여 화석연료의 대체에너지로 이용한다. 폐기물 고품질연료 (Refuse Derived Fuel, RDF)가 차세대 재활용 에너지로 대두되고 있으며, 각종 슬러지와 폐플라스틱을 환경적인 영향을 줄이면서

Received 12 October, 2015; Revised 14 January, 2016;

Accepted 2 February, 2015

*Corresponding author : Young Ju Kim, School of Architectural, Civil, Environmental and Energy Engineering, Major in Environmental and Energy Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea
Phone : +82-53-950-6585
E-mail : yjukim@knu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

안정적으로 처리하는 열적 처리기술 인 열분해 연구는 현재에도 활발히 진행 중에 있다(Hwang et al. 2015). 고형연료의 열분해 시 연료공급 혼합이 원활하게 이루어 졌다 하더라도 분해과정에서 구간별 열분해 및 연소의 불안정한 현상이 유발 될 가능성이 매우 높은 문제를 해결하기 위하여 반응제어가 필수적이다(Hwang, 2013).

본 연구에서는 RDF 및 염색폐수 슬러지 탄화물을 대상으로 하여 친환경적 자원으로 재활용하며, 탄화슬러지의 자원화에서 가장 경제적인 방법은 연소에 의한 에너지 회수이다. 생활계폐기물을 재활용하기 위해 고형연료로 제작하고 연소의 안정성을 파악하기 위해 탄화슬러지와 혼합 후 공업분석, 발열량, 열분해 특성 및 동역학적 특성을 분석하였으며, 각 온도 구간별로 열중량 특성을 분석하고 물질특성 연구를 통해 Kinetics 특성 및 승온속도에 따른 반응속도 상수의 빈도인자를 도출하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 연구에서 사용된 RDF는 주변에서 쉽게 접할 수 있는 생활계폐기물을 대상 물질로 하였으며, 탄화슬러지는 DYETEC 연구원에서 제조한 염색폐수 탄화슬러지를

대상으로 하였다. RDF는 제조 비율에 따라서 4종의 RDF(A, B, C, D)를 성형하였으며, 발열량을 측정할 후 RDF-A, RDF-B, RDF-C 및 RDF-D 중 발열량이 제일 높은 RDF를 선택해서 탄화슬러지와 제조 혼합물의 발열량, 열중량 및 동역학 특성을 분석하였다. 실험에 사용한 RDF-A, RDF-B, RDF-C, RDF-D 및 탄화슬러지에 대하여 Fig 1.과 Table 1에 나타내었다.

2.2. 공업분석, 원소분석 및 발열량 분석

품질정도를 파악하기 위해 RDF와 탄화슬러지 특성을 분석하였다. 공업분석은 폐기물공정시험법에 따라 함수율; $(W_2 - W_3)/(W_2 - W_1) \times 100$, 휘발분; 강열감량(%)-수분(%), 회분; $(W_3 - W_1)/(W_2 - W_1) \times 100$ 강열감량; $(W_2 - W_3)/(W_2 - W_1) \times 100$ 을 분석하였으며, 원소분석은 Elemental Analyzer를 사용하여 연소기체를 환원관으로 통과시킨 다음 검출기에 보내어 C, H, N, S 및 O를 분석하였다. 발열량 (Heating value) 측정을 위해 시료는 건조오븐에서 100℃, 5시간동안 완전히 건조시켰으며, 균일한 혼합을 위해 부피가 큰 입자는 파쇄하고 부피가 작은 입자는 분쇄기를 사용하여 분말성상으로 만든 후 약 1±0.1 g을 펠렛형으로 만들어 Bomb 열량계로 측정하여 분석하였다. 표준시료 benzoic acid를 사용하여



Fig. 1. Picture of sample (RPD and Carbonized Sludge).

Table 1. Classification of target materials (RDF)

Sample type	Total	(unit : %)						
		Paper	Plastic	Wood	Rubber	Food waste	Cloth	etc.
RDF-A	100	68	17	3	2	-	-	10
RDF-B	100	26	22	12	-	34	6	-
RDF-C	100	40	27	4	-	11	9	9
RDF-D	100	54	40	1	2	-	2	1

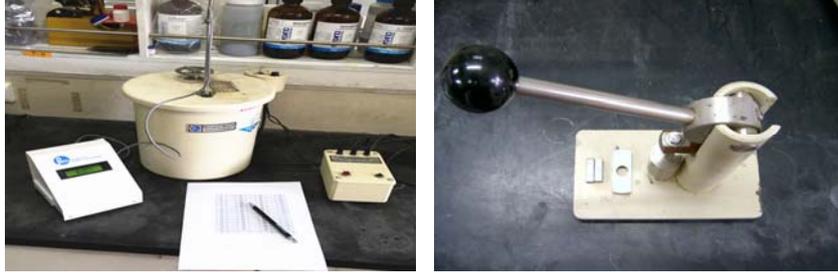


Fig. 2. Picture of bomb calorimeter and pellet compressor.

Calorimeter의 열용량(J/°C)을 결정한 후 발열량 실험을 실시하였고(Kong et al., 2011), Fig. 2는 발열량 실험에 사용한 기기이다.

2.3. Kinetics 특성 도출을 위한 TGA 분석

열분해 온도특성 분석을 위해 시료를 정량하여 TGA를 이용하여 실험을 실시하였다. 열중량 분석 시 승온속도가 열분해에 미치는 영향을 파악하기 위해 승온속도를 각각 5, 10, 20, 30 및 40°C/분의 변화하여 실험을 수행하였다. 그리고 TGA곡선의 측정온도에서 시간에 따라 전환율을 미분하여 물질의 열분해 온도 및 속도를 쉽게 알 수 있도록 DTG곡선을 TGA곡선과 함께 그래프에 나타내었다. Table 2에 TGA 실험조건을 나타내었다.

Table 2. Assay conditions of TGA

Assay	Contents
Heating rate	5, 10, 20, 30, 50°C/min
Temperature	Maximum 800°C
Gas	N ₂
Flow rate	20 ml/min

2.4. 동역학적 분석

본 연구에서는 동역학적 분석을 위해 Kissinger Method를 사용하였다. 승온 반응에서 반응속도 da/dt 는 최대값까지 상승한 다음 반응물이 소진됨에 따라 0으로 되며, 최대속도는 $(d^2a/dt^2)=(d^2a/dT^2)=0$ 일 때 일어나므로 중량감소 곡선에서 최대의 미분값을 갖는 지점의 온도를 T_m 으로 놓고 활성화 에너지를 구하는 기법이다. 일반적으로 반응차수를 1차 반응으로 가정하는 것으로 알려져

있지만 임의의 반응차수에 대해서도 적용이 가능하다(Miskolczi et al., 2012). 가열속도가 $\beta=(dT/dt)$ 로 일정하다면 $(da/dt)=[A(1-\alpha)^n]^{-E/RT}$ 를 시간에 대해서 미분하여(Limin et al., 2008) (1)의 식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} (d/dt)(da/dt) \\ = (da/dt)(E\beta/RT^2) - [An(1-\alpha)^{n-1}]^{-E/RT} \end{aligned} \quad (1)$$

최대속도에서의 온도를 T_m 이라고 할 때, T_m 은 DTG peak의 굴절이 일어나는 지점의 온도이고 식(1)를 0으로 놓음으로써 다음과 같은 결과식을 얻을 수 있다. 여기서 α_m 은 최대분해 속도에서의 전환율이다.

$$(E\beta/RT_m^2) = [An(1-\alpha_m)^{n-1}]^{-E/RT_m} \quad (2)$$

Murray와 White의 근사법을 이용하여 식(2)을 적분하면 다음과 같다.

$$[1/(n-1)][1/(1-\alpha)^{n-1} - 1] = (ART^2/E\beta)^{-E/RT(1-2RT/E)} \quad (3)$$

또한 식(1)과 (2)로부터 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$n(1-\alpha_m)^{n-1} = 1 + (n-1)(2RT_m/E) \quad (4)$$

Kissinger는 분해 반응을 1차 반응으로 가정한 후 $n(1-\alpha_m)^{n-1}$ 이 β 와 거의 무관하다는 성질을 이용하여 다음과 같은 식(5)를 얻었다(Roger et al., 2012).

$$\beta/T_m^2 = (RA/E)^{-E/RT_m} \quad (5)$$

식(5)의 양변에 대수를 취하고 양변을 미분하면 아래와 같은 식(6), (7)의 결과식이 얻어진다. 따라서 $\ln(\beta/T_m^2)$ 와 $1/T_m$ 을 도시함으로써 활성화 에너지를 얻을 수 있다(Park et al., 2012).

$$\ln(\beta/T_m^2) = \ln(RA/E) - (E/R)(1/T_m) \quad (6)$$

$$d[\ln(\beta/T_m^2)]/d(1/T_m) = -(E/R) \quad (7)$$

3. 실험 결과 및 고찰

본 실험에 사용한 RDF-A, RDF-B, RDF-C 및 RDF-D 발열량 분석을 통한 결과 값을 바탕으로 실험에 적용할 RDF 비율을 정하였으며, 탄화슬러지와 함께 발열량 분석을 진행하였다. 발열량 분석결과는 RDF-A 4,360 kcal/kg, RDF-B 4,340 kcal/kg, RDF-C 4,370 kcal/kg, RDF-D 5,040 kcal/kg 및 탄화슬러지 2,670 kcal/kg으로 RDF-D가 네 가지 비율 중 발열량이 가장 높았다. 그 이유는 RDF-D가 폐플라스틱을 가장 많이 함유하고 있어 발열량이 가장 높았으며, 따라서 RDF-D를

선별하여 실험에 적용하였다. 이후 본 논문에서 나타나는 RDF-D는 RDF로 칭한다.

3.1. RDF 및 탄화슬러지의 특성

본 실험에 사용된 각각의 시료의 특성을 파악하기 위해 공업분석 및 원소분석을 실시하였으며, Table 3에 나타내었다.

3.2. RDF 및 탄화슬러지의 열중량 분석

본 실험에 사용된 RDF와 탄화슬러지에 대한 TGA 분석 결과를 기초로 하여 시료의 연소온도를 측정 후 불완전 연소와 완전 연소 시 연료 특성을 분석하였다. 분석 조건은 승온 속도 20°C/분, 최고 온도 1000°C로 하였으며, 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

RDF의 열중량 분석 결과는 260°C부터 열분해가 급격히 일어났으며 무게가 빠른 속도로 감소하기 시작하였으며, 550°C에서 유기물이 거의 분해되었고 약 97%의 무게감량을 보였다. 탄화슬러지의 열중량 분석 결과는 410°C부터 열분해가 급격히 일어났으며 무게가 빠른 속

Table 3. Property of target materials (RDF and Carbonized Sludge)

(unit : %)

Sample type	Moisture	Combustibility	Ash	Ignition loss	
RDF	0.8	95.7	3.5	96.5	
Carbonized Sludge	6.0	34.6	59.4	40.7	
	C	H	N	S	O
RDF	50.3	7.7	0.8	0.02	36.5
Carbonized Sludge	9.9	0.7	2.9	0.9	33.3

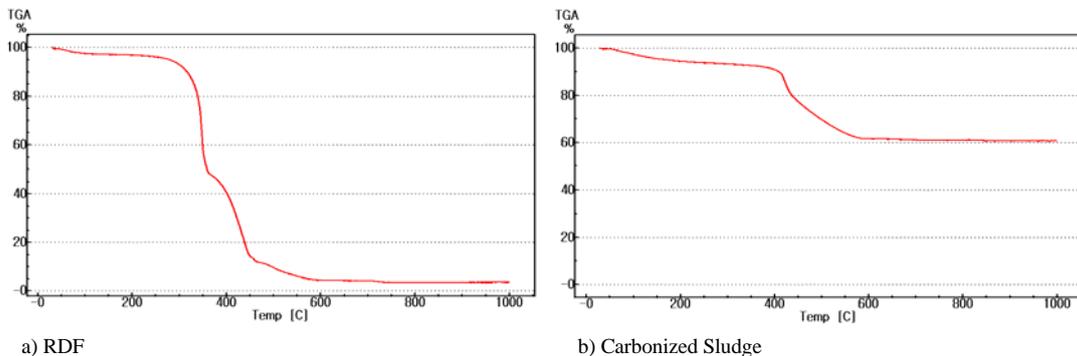


Fig. 3. TGA of target materials : (a) RDF, (b) Carbonized Sludge.

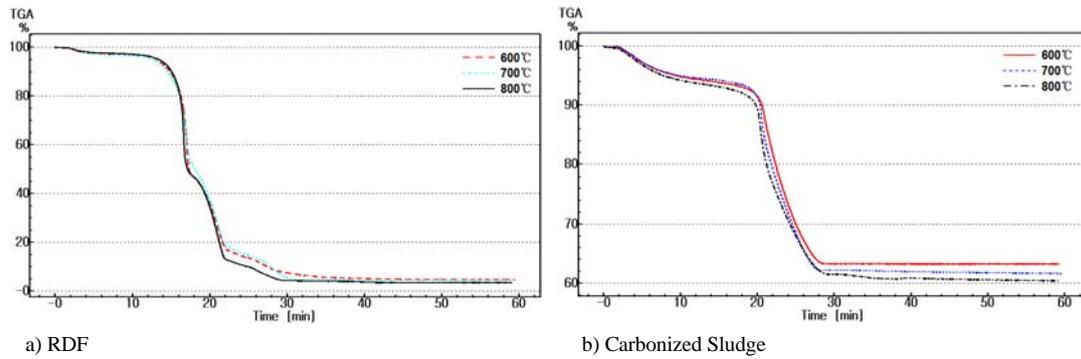


Fig.4. TGA of target materials by temperature : (a) RDF, (b) Carbonized Sludge.

도로 감소하기 시작하였으며, 580℃에서 유기물이 거의 분해되었고 약 40%의 무게감량을 보였다.

3.3. RDF 및 탄화슬러지의 온도에 따른 열중량 분석

본 실험에 사용된 RDF와 탄화슬러지를 온도에 따른 TGA를 분석하였다. 분석 조건으로 온도는 600℃, 70

0℃ 및 800℃, 시간은 60분으로 설정하였고, 각 온도에 따른 다상 시료의 무게 감소율을 분석하였으며, 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

RDF의 열중량 분석 결과는 600℃ 약 95%, 700℃ 약 96%, 800℃ 약 97%의 에너지전환율로 나타났다. 탄화슬러지의 열중량 분석 결과는 600℃ 약 37%, 700℃ 약

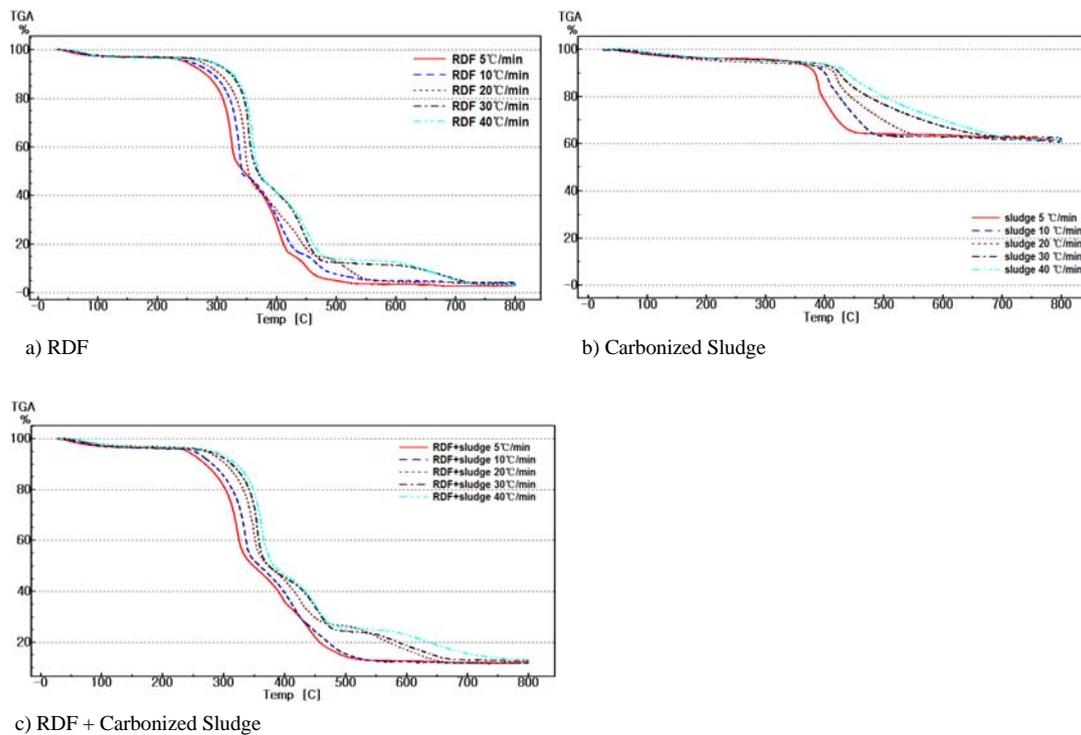


Fig. 5. TGA of target materials by heating rate : (a) RDF, (b) Carbonized Sludge, (c) RDF + Carbonized Sludge.

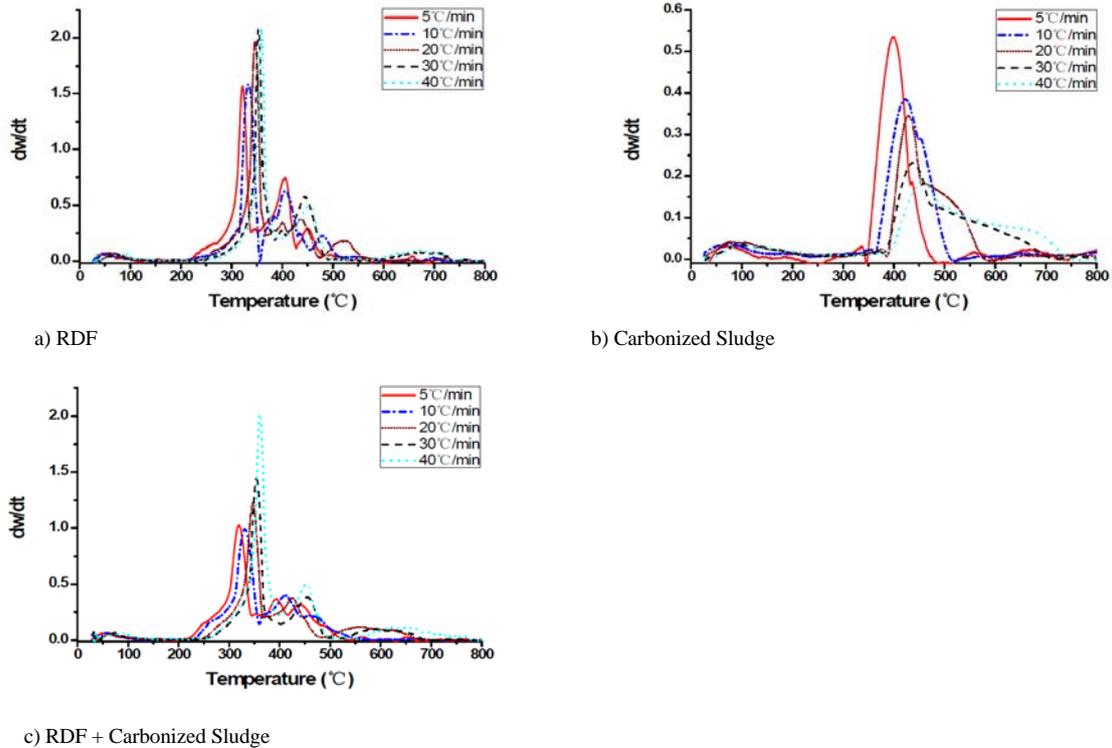


Fig. 6. DTG analysis of target materials by heating rate : (a) RDF, (b) Carbonized Sludge, (c) RDF +Carbonized Sludge.

38%, 800 °C 약 40%의 에너지전환율로 나타났다. 60 °C에서 800 °C 중 RDF와 탄화슬러지 모두 800 °C에서의 에너지전환율이 가장 높았으며 800 °C가 분석 조건으로 가장 적당하다고 판단하였다.

3.4. RDF 및 탄화슬러지의 승온속도에 따른 열중량 분석

열중량 분석 시 승온 속도가 열분해에 미치는 영향을 파악하기 위해 RDF, 탄화슬러지 및 RDF와 탄화슬러지 (85 : 15) 비율로 혼합한 시료의 승온 속도에 따른 TGA를 분석하였다. 승온 속도는 5, 10, 20, 30 및 40 °C/분으로 변화를 주어 최대 800 °C까지 승온시켰으며, 분석한 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다.

RDF의 TGA에서 승온속도가 증가함에 따라 최대 열분해 속도가 증가하였고, 에너지전환율이 약 97%였다. DTG 분석 결과 전체 연소 반응 메커니즘은 네 영역으로 나뉘어 에너지가 전환되었다. 승온속도 20 °C/분 TG곡선을 통해 분석하면 첫 번째 영역은 약 40~120 °C에서 발

생하였으며, 이는 대부분 수분 건조 단계에서의 무게 감량에 의한 것으로 이해할 수 있다. 가장 많은 무게 감량 (80%)이 발생한 두, 세 번째 영역은 약 230~470 °C에서 발생하였으며, RDF의 주성분인 휘발분의 탈휘발이 주로 발생한 영역으로 이해된다. 네 번째 영역은 약 470~560 °C에서 발생하였으며, 이는 시료에서 휘발분이 탈휘발 후 남은 잔류탄소 연소로부터 기인한 것으로 판단된다. 탄화슬러지의 TGA 결과 약 70 °C에서 대부분 수분의 영향으로 인하여 무게감소가 시작되어 350 °C부터 본격적인 분해에 의한 열분해 반응이 일어났으며, 에너지전환율이 약 39%였다. DTG 분석 결과 승온속도가 증가할수록 최대 반응 속도의 온도는 높은 쪽으로 이동하게 되는 것을 확인할 수 있었다. RDF와 탄화슬러지 혼합물의 TGA 결과 약 230 °C부터 열분해 반응이 활발히 일어나기 시작하여 약 670 °C에서 반응이 종료 되었고, 에너지전환율이 약 88%였다. DTG 분석 결과 반응 메커니즘은 약 60~130 °C, 235~360 °C, 370~490 °C 및 490~67

0°C 네 영역으로 나뉘어 에너지가 전환되었다. 첫째 60~130°C 열분해 구간은 주로 건조에 의한 수분 증발로 중량 감소가 적게 일어났다. 235~360°C와 370~490°C 열분해 구간은 RDF 중에 종이, 목재, 플라스틱 및 비닐의 성분을 환원, 탈황, 이산화탄소의 분리, 고분자화합물의 분해로 추정되며, 490°C이후는 탄소형성, 저분자 유기물의 분해에 의해 중량 감소가 일어난 것으로 보인다.

3.5. RDF 및 탄화슬러지의 동역학 분석

실험이 비교적 용이한 비등온 TGA를 이용하여 RDF, 탄화슬러지 및 RDF와 탄화슬러지에 대하여 서로 다른 승온속도에서의 TGA 열분석 곡선을 얻고, Kissinger 해석방법을 통해서 열분해 특성을 분석하여 Table 4와 Fig. 7에 나타내었다.

그래프에서와 같이 세 시험편에 대한 모두 양호한 직선성을 나타내고 있으므로 Kissinger의 해석방법이 유효

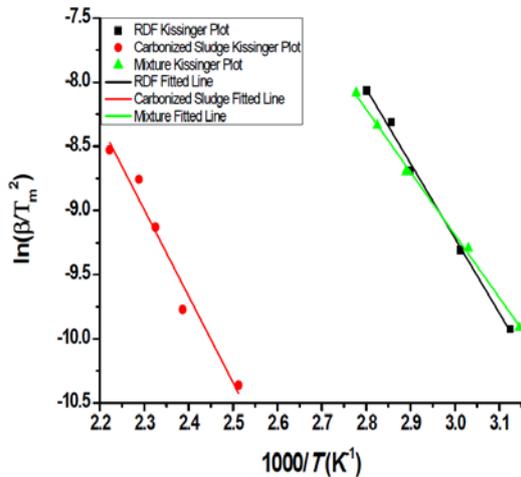


Fig. 7. Kissinger plot of target materials (RDF, Carbonized Sludge, RDF + Carbonized Sludge).

하게 적용될 수 있을 것으로 생각할 수 있다. 또한 그래프에서의 추세선의 기울기로부터 얻은 분해반응 활성화 에너지는 탄화슬러지에 대해서는 56 kJ/mol로서 RDF의 46 kJ/mol 및 RDF+탄화슬러지의 41 kJ/mol보다 약간 더 큰 값을 나타내었다. 분석결과 탄화슬러지가 열분해 반응 시 가장 많은 에너지가 필요한 것으로 나타났다. 활성화 에너지가 클수록 온도변화에 대한 민감성은 더 커지게 된다. 이것은 전술한 바와 같이 탄화슬러지가 고온에서의 분해특성이 온도 변화에 대해 상대적으로 더 안정하다는 것과 연관 지어 생각할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 RDF, 탄화슬러지 및 비율 85:15의 RDF:탄화슬러지의 공업분석, 원소분석 및 발열량을 분석하였고, 5, 10, 20, 30 및 40°C/분의 서로 승온 속도에서의 TGA 곡선을 얻고 Kissinger 해석방법을 이용하여 분해활성화 에너지를 구하고 서로 비교하였다. 열분해 TGA/DTG 분석에서 가열속도가 증가함에 따라 분해 시작 온도와 분해 속도가 증가하였으며, 열분해 시작 온도는 비교적 작은 폭으로 증가했지만 종결온도는 시작 온도에 비해 큰 폭으로 증가하여 가열속도가 증가함에 따라 전체 열분해 온도범위가 증가하는 경향을 보였다. 동역학적 특성은 $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$ 와 $\frac{1}{T_m}$ 를 플롯한 결과 모두 양호한 직선성을 보였으며 본 연구에서의 시료들에 대해 적용한 Kissinger의 해석방법이 유효함을 알 수 있었다. RDF와 탄화슬러지 혼합물의 빈도인자 및 활성화 에너지 값이 RDF와 탄화슬러지 보다 작게 나타나서 RDF와 탄화슬러지 보다 반응 속도가 느렸다. 등온 반응 중에서 활성화 에너지 클수록 반응속도 느리고 비등온 반응 중에서는 활성화 에너지 클수록 반응속도 빠르다. RDF와 탄화슬러지의 혼합 시료의 활성화 에너지 및 빈도인자가

Table 4. Activation energy of Kissinger method

Sample type	r	A (min ⁻¹)	Activation energy (kJ/mol)
RDF	0.9997	8.9×10 ³	46
Carbonized Sludge	0.9841	4.5×10 ³	56
RDF + Carbonized Sludge	0.9990	1.2×10 ³	41

가장 낮았으며 열분해 반응 시 반응속도가 가장 느리고 가장 적은 에너지가 필요한 것으로 사료된다. 탄화슬러지를 RDF와 혼합하여 보조연료재로 사용할 경우 TGA 분석 및 Kissinger 해석방법으로 분석한 결과를 보면 탄화슬러지와 RDF를 혼합하여 사용하는 것이 열분해 및 연소 시 안정적이며 효율적이라 사료된다.

REFERENCES

- Hwang, H. U., 2013, Study on the thermogravimetric and kinetic characteristics in co-pyrolysis of RPF with sawdust and rice bran, Ph. D. Dissertation, Kyungpook National University, Korea.
- Hwang, H. U., Kim, M. G., Kim, Y. J., 2015, Study on the kinetic characteristics in co-pyrolysis of lignite with RPF, *Journal of Korea Society of Waste Management*, 32(1), 7-13.
- Han, Y. R., Choi, Y. I., 2015, A study on combustion characteristics and evaluating of RDFs(Refused Derived Fuels) from mixture of petrochemical waste -water sludge and organic matters, *Journal of Environmental Science International*, 24(2), 237-244.
- Limin Zhou, Taian Luo, Qunwu Huang, 2009, Co-pyrolysis characteristics and kinetics of coal and plastic blends, *Energy Conversion and Management*, 50, 705-710.
- N. Miskolczi, R. Nagy, 2012, Hydrocarbons obtained by waste plastic pyrolysis: Comparative analysis of decomposition described by different kinetic models, *Fuel Processing Technology*, 104, 96-104.
- Kong, S. D., Cho, S. Y., Nho, N. S., Kim, K. H., 2011, Quality Characteristics of Refuse Derived Fuels in Korea by Investigation Analysis, *Journal of Korea Society of Waste Management*, 28(1), 110-119.
- Park, S. W., Jang, C. H., 2012, Combustion characteristics and kinetics parameters of thermal-treated sewage sludge/coal blends, *Journal of Korea Society of Waste Management*, 29(2), 161-168.
- Roger, L. Blaine, Homer, E., 2012, Homer kissinger and the kissinger equation, *Thermochemica Acta*, 540, 1-6.