

혼합 고분자폐기물의 열분해 특성에 관한 연구

이덕수
경원대학교 화학과

A Study on the Thermal Properties for Pyolysis of Mixed Polymer Waste

Duk Soo Lee
Department of Chemistry, Kyungwon University
San-65, Bokjungdong, Soojung-gu, Sungnam, Kyunggido, Korea

This study was carried out to investigate the thermal properties and combustion of pyrolytic gases of mixed polymer waste. The results of the study are as follows: The optimum pyrolysis temperature of the mixed polymer waste was the range of 370~530°C, the Calorific value (exothermic) of pyrolytic gases was 1.6×10^3 Kcal/ Nm³ and sufficiently considered the quality of using fuel.

1. 서 론

현대산업의 발달로 인하여 인간생활이 다양화됨에 따라 소비성 폐기물이 처리조차 하기에 어려울 정도로 발생되고 있는 실정이다. 일부에서는 폐기물의 재활용화 즉 에너지자원 및 물질회수의 측면에서 연구되고는 있으나 그 과정들 자체가 미비하여 환경오염 등의 문제가 대두되고 있다.

이 중 고분자 폐기물의 처리와 재활용면에서는 문제점이 많으며 아직은 연료로서의 재이용 가치성을 인정받지 못하는 실정이다. 이들의 연료이용화에 관한 보고를 보면 1957년¹⁾ 이후부터 처리기술이 개발되기 시작하여 유럽, 미국, 일본 등지에서 활발히 연구되고 있으며,²⁻⁵⁾ Oakes⁶⁾ 등은 polyethylene의 열분해 생성물의 화학결합에 관하여, Kaiser와 Friedman⁷⁾ 등은 열분해장치로 가스화시켜 연료로 이용하는 방법을 보고한 바 있다. 1979년 Staffin⁸⁾ 등은 Polypropylene을 400°C에서 열분해시켜 그 생성물을 연료로 이용하는 방법을 제시하였다. 일본의 安藤⁹⁻¹⁰⁾ 은 열분해 회수물질에 관하여 연구한 바 있다. 1980년 Nishizaki¹¹⁾는 고분자 폐기물의 1차 가열물질 중에서 파라핀 및 올레핀을 회수하는 연구를 하였고 Murata¹²⁾ 등은

열분해 생성물질의 탄소분포상태를 조사하고 연료로서의 가치성을 제시한 바 있다. 또한 1985년 濟藤喜代志¹³⁾는 촉매를 이용한 열분해 반응의 촉매 작용에 관하여 연구하였다. 현재 우리나라에서도 부분적으로 폐기물의 연료 이용화가 이루어지고 있으나 연소 방법 및 소각처리 방법에 문제점이 많은 것으로 나타나있다. 이 결과로 대기오염 문제를 야기시키며 폐기물 재이용화에 관한 이점을 오히려 악화시키는 경향이 있는 실정이다.

본 연구에서는 발열량이 높다고 할 수 있는 고분자 폐기물 중, SBR, polystyrene, paper-mixed, 및 leather 등의 혼합 폐기물에 대한 연료 이용화에 적합 여부를 알아 보기 위하여 먼저 열분해 특성 및 발열량의 적합성 여부를 검토하고 또 에너지차원에서의 가치성을 규명하는 데 그 목적을 두었다.

2. 실험

2.1. 출발물질

본 연구에서 사용된 고분자 폐기물의 평균 분

석치는 Table 1 과 같다.

Table. 1. The ultimate analysis values of waste polymer components

Components Wt(%)	C	H	S	O	N	non- components
paper-mixed	42.5	5.7	0.2	44.3	0.24	7.04
leather	59.0	7.9	0.4	11.2	10.0	11.5
SBR	78.1	10.5	2.0	-	-	11.4
polystyrene	87.0	8.0	0.02	3.8	0.22	0.96

2.2 열분해 장치

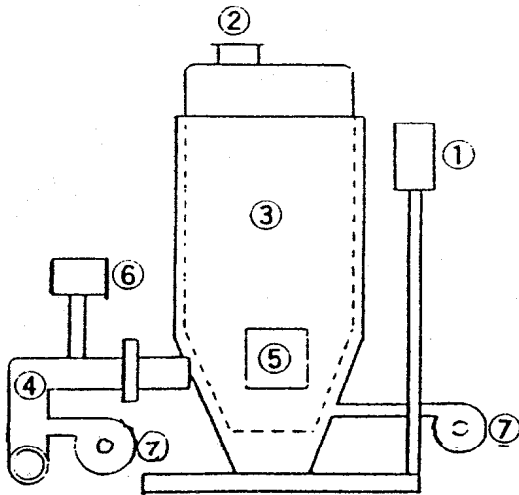


Fig. 1. Experimental apparatus for pyrolysis and combustion of mixed waste. ① water tank ② polymers inlet ③ chamber for pyrolysis ④ combustion burner of pyrolyticgases ⑤ gate ⑥ combustion burner ⑦ air fan

1차 열분해실의 재질은 SS-41로 하고 열분해가스 2.3m³ 정도의 용량으로 제작하였다. 이중벽으로 하여 물을 순화시켜 내부 열분해 온도를 조절하였다. 2차 연소실의 외부는 그 재질을 SS-41로 하였고, 내부 연소온도(약 1500°C)에 견딜 수 있는 단열재로 내장하였다.

2.3. 실험방법

혼합폐기물 시료를 투입구 ②에 넣고 공기량을

팬⑦로 조절하면서 내부 온도가 300°C 정도 되도록 하여 착화시킨다. 착화가 끝나면 ⑤를 닫고 열분해가 시작되어 내부온도를 370~530°C 범위로 물을 순환시키면서 생성되는 가스를 2차 연소관④로 보내면 이때 미리 예열된 비너⑥에 의하여 2차 가스의 연소가 시작된다. 이때 열분해된 가스를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분해 온도

열분해 온도에 따른 혼합 폐기물의 열적 특성을 알아보기 위하여 혼합 폐기물 시료에 대하여 얻은 TGA곡선은 Fig. 2와 같다.

Fig. 2를 보면 시료 (a)는 29°C 근처에서 서서히 가열감량되어 320°C 근처에서 중량감소가 급격히 일어나 442°C에서 속도는 극히 줄어드는 것으로 나타났다. 시료 (b)는 대략 340~509°C 사이에서 무게감량이 크게 나타났다. 시료 (c)인 경우는 270°C에서 중량감소가 급격히 증가하여 430°C에서 줄어들었으며 시료 (d)에서는 420°C에서 중량감소가 급격히 증가하여 약 487°C에서 감소현상이 끝나는 것으로 나타났다. 시료 모두를 같은 중량비율로 혼합하여 만든 시료에 대하여 얻은 TGA곡선은 Fig. 3을 보면 혼합 시료의 중량감소는 320°C 근처에서 시작하여 370°C 부근에서 중량감소가 급격히 증가하다가 523°C에서 극히 감소된 것으로 나타났다. 이 온도범위에서 가열감량은 시료전체의 약 90%에 달하고 그 이상의 온도에서는 없었다. 따라서 이 온도 근처에서 열분해가 끝난 것으로 판단된다. 그러므로 본 실험에서는 열분해 온도범위를 370°C~530°C로 하였다.

이 온도구간에서 열분해반응에 요구되는 활성화 에너지 상태를 알아보기 위하여 열분해반응을 n자로 가정하고 다음과 같은 속도반응¹⁶⁻¹⁸⁾식을 이용하여 예측하였다.

$$\frac{dY}{dt} = k(1 - Y)^n \quad (1)$$

여기서 Y는 가열감량%, t는 반응시간, Y는 폐

기물의 분해율이다. 반응속도 상수의 온도 의존성은 Arrhenius¹⁹⁾식으로 표현하면 다음과 같다.

$$K = A \exp(-Ea/RT) \quad (2)$$

여기서 A는 잣음을 인자, Ea는 활성화 에너지, T는 열분해반응의 절대온도이다.

식(1)과 (2)로부터

$$\frac{dY}{dt} = k(1 - Y)^n \exp(-Ea/RT) \quad (3)$$

와 같은 식을 얻는다. (3)의 관계식으로 산출한 값은 약 59.6 Kcal/mol 정도의 활성화에너지가

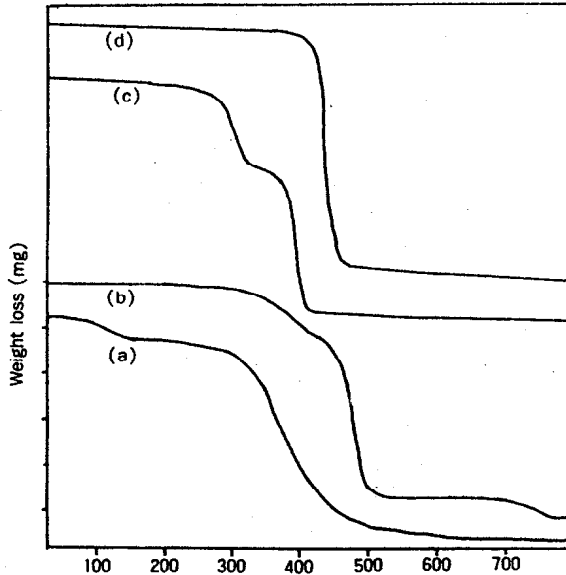


Fig. 2. The thermogravimetric curves for mixed waste, Heating rate: 20°C / min (a): Leather, (b): SBR, (c): Polystyrene, (d): Paper mixed.

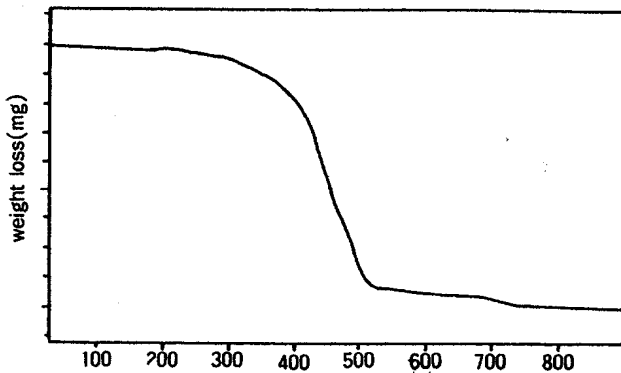


Fig. 3. The thermogravimetric curve for four-mixed waste. Heating rate, 20°C / min

고분자 폐기물의 열분해에 필요한 것으로 추정된다. 고체혼합 폐기물을 370~530°C의 범위를 유지하면서 열분해 시킬 경우 시료의 발열과 흡열관계는 Fig. 3과 4에 나타내었다.

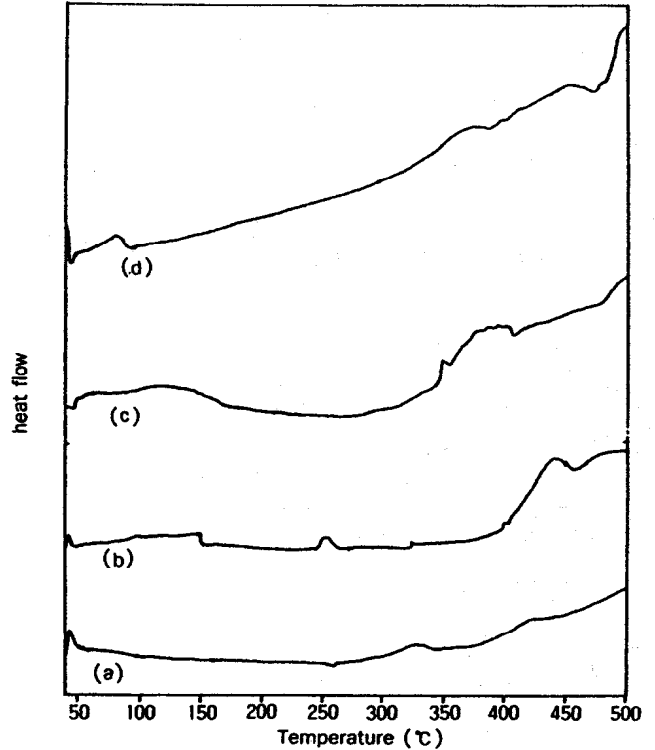


Fig. 4. The DSC curves for mixed waste. Heating rate(20°C / min) (a): Polystyrene, (b): Papermixed, (c): Leather, (d): SBR.

Fig. 4에서 시료 (a), polystyrene은 310°C 근처까지는 흡열하여 고분자 구조 내의 결합상태가 활성화에너지를 받아 액상으로 상전이가 되며 340°C까지는 액상으로부터 기상으로 모두 분해되면서 발열한 것으로 나타났다. 시료 (b)의 경우는 241~252°C 근처까지 흡열하여 액상에서 기상으로 분해되는 온도는 262~450°C에서 완전 분해되며 시료 (c)는 337~346°C 정도에서 흡열하여 액상이 되고 355°C에서 발열하면서 분해되었다. 시료 (d)는 350°C까지 흡열하여 액상으로 녹으면서 분해가 시작되어 460°C 근처에서 기상으로 완전 분해되면서 발열하는 것으로 나타났다.

네 가지 시료를 같은 중량비로 혼합하여 만든 혼합 시료에 대하여 얻은 Fig. 5를 보면 420°C 근

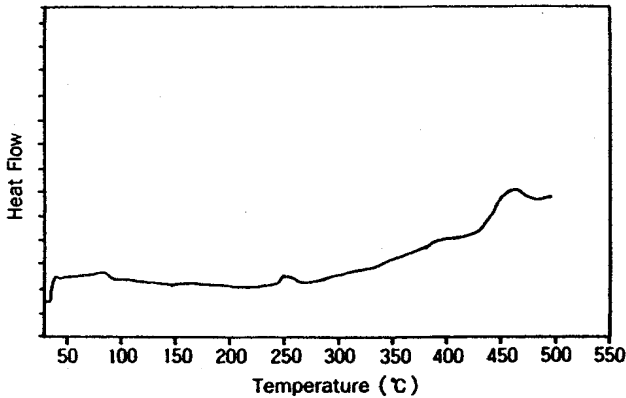
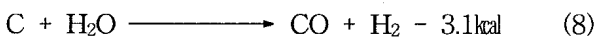
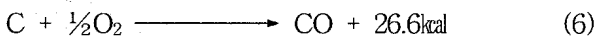
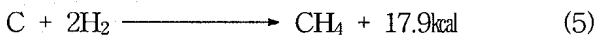
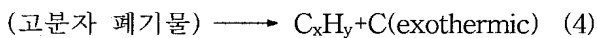


Fig. 5. The DSC curve for mixed waste. Heating rate 20°C / min.

처까지는 흡열이 일어나 고상이 액상으로 전이되다가 457°C에서 발열하여 496°C까지는 완전히 기상으로 분해가 끝나는 것으로 나타났다. 이상의 흡열과 발열의 결과로 볼 때 혼합고체폐기물의 완전분해 온도는 457°C에서 약 500°C정도가 적당하다고 해석된다.

이상의 결과로부터 고분자 폐기물이 기상으로 완전분해되는 기본 반응식을 예측해 보면 다음과 같은 과정을 거쳐 열분해가 일어나는 것으로 추측된다.



(endothermic)



식 (4)는 열분해가 시작되는 과정으로 흡열이 시작되고 식 (5)로 진행되면서 발열반응이 동반되어 열분해를 스스로 도울 수 있는 열량을 공급하여 자동으로 열분해 반응이 일어나는 것으로 생각된다.

식 (6)과 (7)은 분해물질의 산화 연소과정으로서 혼합폐기물의 전달된 열에 의하여 열분해가 일어나는 동안에 탄소와 물이 반응하여 식 (8)로 진행된다. 즉 전체 반응 메카니즘을 통하여 흡열반응이 진행된다. 식 (9)는 전화 과정으로서 식 (6) 및 (8)에서 생성된 CO가 물과 반응하여 CO₂ 나 H₂로 전

환된 것으로 추측된다. 이 결과로 볼 때 혼합폐기물의 열분해는 주로 식 (4), (5), (6)으로 진행된다로서 식 (9)가 부반응으로 일어나 열분해 생성물 중에는 수소나 메탄계열의 양이 많이 생성되는 것으로 추측된다.

이상의 결과를 Fig 3 및 4와 비교해 보면 열분해 온도가 370-530°C까지는 식 (3.4), (3.6)으로 진행되는 열분해 온도에 따라 중량이 크게 감소된 것으로 생각되며 특히 H₂O 및 C_xH_y 가 보다 많이 발생하여 CH₄ 와 함께 CO, H₂O 및 H₂의 열분해 생성물이 생성된 것으로 생각된다. 따라서 식 (3.8)과 (3.9)에 따라 H₂ 및 H₂O가 생성된 것은 온도가 420°C 근처까지 흡열이 진행되다가 500°C 근처에서는 완전히 발열반응으로 진행되어 열분해 생성물은 CO₂ 및 H₂ 와 C_xH_y 및 CO로 전환된 것으로 생각된다.

3.2 열분해 생성물의 발열량

Fig. 1 의 열분해 연소장치를 이용하여 온도를 370-530°C 범위로 하여 열분해시킨 생성물의 가스 조성 및 그 농도는 Table 2와 같다.

Table 2. The ultimate analysis values of pyrolytic gases of mixed waste.

Components	CO ₂	C _x H _y	O ₂	CO	H ₂	CH ₄
Wt(%)	6.7	4.8	17.4	5.8	7.6	6.2

Table 2에서 보는 바와 같이 혼합 폐기물의 열분해 생성물인 기체는 주성분인 고분자가 열분해 온도에서 화학결합이 절단되어 CH₄, C_xH_y, CO, CO₂ 등의 극히 적은 분자로 전환되고 O₂와 N₂는 혼합폐기물의 성분 및 공급 공기량의 과잉 기체로 검출된 것으로 생각된다. 이 결과로부터 열분해 생성물을 완전 연소시켰을 경우 발열량을 예측해 보면 다음과 같다.

공기 공급비를 120%로 하여 연소시킨 결과 발열량은 식 (10)으로 정의된다.

$$\text{Hu} = 3035 \text{ CO} + 2570 \text{ H}_2 + 8570 \text{ CH}_4 + 14320 \text{ C}_2\text{H}_4 \quad (10)$$

식 (10)에 Table 2의 결과를 이용하여 발열량을 산출하면 다음과 같다.

$$Hu = 3035 \times 0.067 + 2750 \times 0.076 + 8570 \times 0.062 + 14320 \times 0.048 = 1.6 \times 10^3 \text{ kcal/Nm}^3$$

따라서 열분해 생성물의 완전연소시 생성된 기체혼합물의 발열량은 1Nm³당 1.6 x 10³ kcal/Nm³의 열량을 얻을 수 있는 것으로 추정된다.

4. 결 론

1. 본 연구에서 사용한 혼합 폐기물의 열분해 온도는 370-530℃ 범위가 가장 적절하였다
2. 혼합 폐기물의 열분해 생성가스의 발열량은 대략 1.6 x 10³ kcal/Nm³이었다
3. 본 실험의 혼합 폐기물을 열분해 한 기체 생성물은 제 2의 연료로 이용할 가치성이 있는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 1997년 경원대학교 학술연구비의 지원을 받아 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Warkner, **1978**, "Modern pollution control technology" vol. 1, 26-1, S.R.E.A. New York, U.S.A.
- 2) European study service, EEC waste management policy, **1985**, p.23.
- 3) R. G. Bond and C. Straub, **1974**, "Handbook of Environmental Control" vol. 11, Solidwaste, CRC press.
- 4) 根岸素實, 公害對策, **1980**, 20(8), 47.
- 5) 特棄, 公害と對策, **1980**, 16(2), 22-23.
- 6) W. G. Oakes and R. B. Richards, **1949**, "The thermal degradation of ethylene polymer" Ind. Res. Dept., pp 2929-2953.
- 7) P. A. Alan and E. Rimer, **1980**, "Unit operations in resource recovery engineering" Prentice-Hall. Inc., pp. 299-327.
- 8) H. K. Staffin, R. Staffin and R. B. Roaper, **1979**, "Conversion of Atatic polypropylene waste to Fueloil," Proc. Inter. soc. Energy convers. Eng. Cont. 14th., 2, pp. 1656-1657.
- 9) 安藤宏, **1974**, ブテスチツ 廢棄物の熱分解 第4卷 pp.34-38.
- 10) 安藤宏, **1974**, タトチルメ38 リル 樹脂廢棄物の熱分解 第4卷 p.87.
- 11) H. Nishizaki, K. Yoshihida and K. Endoh, *Jap. Chem.*, **1980**, 6, 1054-1059.
- 12) K. Murata and T. Makina, *Jap Chem.*, **1975**, 192-200.
- 13) 濟藤喜代志, **1985**, Japan PAT. No. 60-14067.
- 14) R. Wingfield, Jr. J. Braslaw and R. L. Gealer, **1985**, USA. PAT. No. 4,515, 659.
- 15) Y. Uemichi, A. Ayame, N. Noguchi and H. Kanod, *Jap. Chem.*, **1985**, 7.
- 16) H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **1957**, 29, 11.
- 17) E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, **1958**, 62, 394-397.
- 18) J. D. Cooney, M. Day, and D. M. Wiles, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1983**, 28, 2887-2902.
- 19) H. E. Avery, **1974**, "Basic reaction Kinetics and Mechanisms" p. 48, Mcgraw-Hill, New York, U. S. A.
- 20) Chemical Engineering, **1980**, "Industrial waste and solid waste engineering" pp. 265-272, Mcgraw-Hill, New York. U. S. A.
- 21) E. Douglas, M. Webb and G.B Daborn, The Warren Spring Laboratory, The Table. 3.1 The ultimate analysis values of pyrolytic gases of mixed waste pyrolysis of waste and product assessment, U.K.
- 22) L. S. Caretti, R. F. Sawyer and E. S. Starkman, **1968**, "The formation of Nitric Oxide in Combustion Processes." University of California, Report No. Ts-68-1.