

고분자 폐기물의 열분해 생성 가스의 조성 변화

이신민*, 임인권**

Variation of Gas Composition in Pyrolysis of Polymeric Refuse

Shin-Min Lee*, In-Gweon Lim**

Key Words

Polymeric Refuse(고분자 폐기물), Pyrolysis(열분해), Waste Tire(페타이어), Waste Plastics(페플라스틱), Pyrolytic Characteristics(열분해 특징)

Abstract

Experimental study on pyrolysis of polymeric refuse was performed. Waste tires, waste plastics were selected as test materials for pyrolysis experiment, and their compositions, pyrolytic characteristics etc. were investigated. Shredded waste tire and waste plastics were pyrolysed in the He atmosphere. The compositions and properties of gaseous product was examined under different pyrolysis temperature (up to 700°C). Gaseous products increased until pyrolysis temperature reached about 500°C after which there was decreased.

1. 서론

페타이어와 페플라스틱 등의 고분자 폐기물들은 자연상태에서 쉽게 물성이 변하지 않으며, 다른 소재에 비해 화학적, 물리적 성질이 뛰어나 쉽게 처리하기 어렵다고 알려져 있다.⁽¹⁾ 1997년 국내에서 발생한 페타이어의 양은 약 17,500천개 정도로 이중 재활용되는 양은 약 59.8%정도이며, 나머지는 단순 소각 및 매립 처리되었다.⁽²⁾ 또한 발생 페타이어를 전부 매립할 경우 215만m³의 공간이 요구되어

적절한 방법에 의한 처리가 요구되어 진다.

소각은 폐기물의 감량화와 소각처리 시에 발생하는 열을 이용할 수 있어 폐기물 처리와 폐열 회수의 이중효과를 얻을 수 있는 가장 일반적이고 손쉬운 방법이다.

그러나 페타이어와 같은 고분자계 폐기물들을 직접 소각할 때에는 소각 특성상 많은 유해가스, 분진, 매연 등이 발생하는데 이에 대한 적절한 연소기술 및 배기가스처리 기술이 부족한 상태이다. 건류소각은 폐기물을 무 산

* : 명지대학교 기계공학과 석사과정

** : 명지대학교 기계공학과 부교수

소 또는 저 산소 상태에서 가열, 열분해하여 그때 발생하는 가연성 가스를 연소시키는 방법으로 고온에서 연소가 이루어짐으로 거의 완전연소가 가능하여 공해물질의 배출이 적으며 연소효율이 높고 유해가스의 발생 가능성이 매우 낮아 고분자 폐기물의 소각처리에 아주 좋은 방법으로 알려져 있다.⁽⁸⁾

본 실험에서는 페타이어와 페플라스틱의 열분해 실험을 통해 기존 열분해 발생가스 성분의 재해석과 가연성 가스 발생의 최적조건을 도출시켜, 이를 고분자 폐기물 건류 소각로 설계에 기초 자료로 활용하고자 하는 데 그 목적이 있다.

2. 실험장치 및 실험방법

페타이어 및 페플라스틱 열분해 실험을 위해 실험실 규모의 batch 실험장치를 구성하였다. Fig. 1은 반응기 본체와 가열장치, 반응기 내를 무산소 분위기로 유지시키는 데 필요한 헬륨주입장치 등으로 구성되어 있는 실험장치를 나타내고 있다.

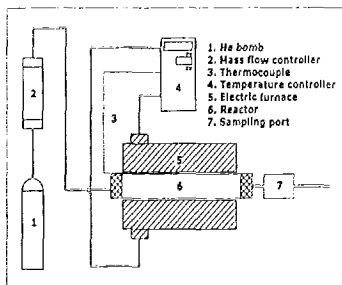


Fig. 1 Schematic Diagram of Experimental Setup

주입되는 헬륨가스는 순도 99.999 %의 초고순도 가스로서 MFC를 거쳐 반응기로 유입된다. MFC의 최대유량은 300 mL/min이며, 설정된 유량을 반응기 안으로 흘려보내 준다. 반응기 본체는 내열성이 강하고 이물질의 용출이 적은 석영관을 이용하였고, 이것의 크기는 내경 45mm, 외경 50mm, 길이 1000mm 이다.

반응기 가열장치는 tube형 전기 가열장치로 최대운전온도는 1200℃이고, Furnace 중간 외

벽에 설치된 K-type 열전대로 반응기 외벽의 온도를 측정하였고, 정밀도는 $\pm 1^\circ\text{C}$ 이다. Temperature Controller는 program이 가능하다. 반응기 출구 다음에는 발생가스 sampling을 위한 port를 설치하였고, syringe 분석을 위하여 septum을 설치하였다. 시료는 고온에서 견딜 수 있는 알루미늄으로 만들어진 boat에 담아 반응로 중앙에 위치시켰다.

실험방법

모든 실험장치를 연결하고 헬륨가스를 300mL/min의 유량으로 20분 정도 흘려 보내 주어 반응기 내부에 존재하는 산소를 완전히 제거하여 완전 무산소 상태로 만들어 준다. 20분 후 헬륨의 유량을 50mL/min으로 줄이고 유량을 확인한다. 반응기 가열장치의 온도 Program을 RUN 시킨다. 반응기 온도가 200℃일 때부터 시작하여 690℃까지 70℃간격으로 가스를 sampling 하여 GC분석을 한다. 반응이 끝나면 반응기 가열장치의 전원을 내리고 다시 헬륨가스 유량을 300mL/min으로 하여 반응기 내부에 남아있는 잔류가스를 전량 배출시킨다.

3. 시료의 특성 분석

시료에 대하여 TGA (TGA 2050, TA instruments)를 이용하여 가열속도를 변화시키면서 1000℃까지 질량감소를 분석하였으며, DSC (Oxygen bomb, PARR instruments)를 이용하여 각각의 발열량을 측정하였다. Tire의 경우 가로 3mm 세로 4mm 높이 3mm 정도의 크기로 잘라 분석하였으며, 플라스틱의 경우 모두 bead 형태로 각 bead의 무게는 약 28~32mg 정도이다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 페타이어 TGA 분석 결과

다음 Fig. 2, Fig. 3은 각각의 시료를 가열속도 (5, 50, 100℃/min)를 변화시키면서, 1000℃까지의 온도범위에서 질량변화를 분석한 TGA 결과이다.

TGA 곡선에서 200℃~500℃의 온도영역에서 50%이상의 1차 질량감소 영역과 550℃ 이상의 온도영역에서 약 15% 정도의 2차 질량감소 영역으로 질량감소 영역이 나누어짐을 확인할 수 있었으며, 이는 다른 연구 결과와 유사하다.^(3,5,6,10) 가열속도가 빠를수록 상대적으로 1차 질량감소 영역에서의 질량감소량이 증가하며, 2차 질량감소량은 가열속도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다.

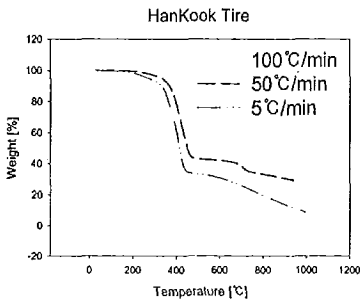


Fig. 2 TGA Curves for Hankook Tire

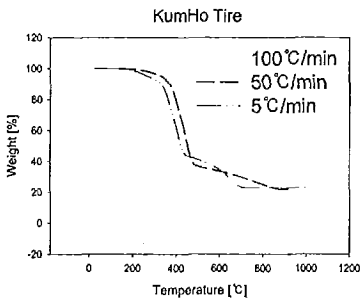


Fig. 3 TGA Curves for KumHo Tire

본 페타이어 열분해 실험에서 약 400℃~550℃에서 발생가스가 가장 많이 발생되었는데 이는 페타이어의 약 60%를 차지하는 SBR이 1차 질량감소 영역에서 대부분 분해되었기 때문이라고 사료된다. 1차 질량감소 영역에서 발생하는 가스 중 가장 많은 것은 에틸렌으로서 메탄의 경우에는 600℃이상의 2차 질량감소 영역에서 1차 질량감소 영역에서 보다 더 많은 양이 발생되었다. 또한 페타이어의 열분해 실험에서 600℃ 이상의 온도에서 발생가스가 계속 증가함을 알 수 있었는데 이는 TGA

의 2차 질량감소가 열분해 잔류물에 잔존한 저분자량의 물질, 고체탄화수소, 고정탄소들이 분해되어 생성기체로 발생된다고 볼 수 있다.⁽³⁾

열분해 후 반응기 안의 boat에 남아있는 열분해 잔유물의 질량은 약 2.52g으로 시료질량의 약 36%로 이는 1000℃까지 가열했을 때 질량이 100% 다 감소하지 않은 사실과 관련이 있다. 열분해 질량감소량과 잔유물의 양이 정확히 맞지 않는 원인은 열분해 온도가 TGA 분석 실험에서의 최종온도보다 낮았던 것과 TGA 분석에서의 시료의 양이 더 적었기 때문이라고 생각된다.

4-2. 페플라스틱 TGA 분석 결과

다음 Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7은 각각의 시료를 가열속도 (5, 50, 100℃/min)를 변화시키면서 1000℃까지의 온도범위에서 질량변화를 분석한 결과이다.

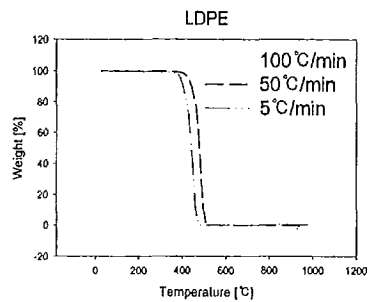


Fig. 4 TGA Curves for LDPE

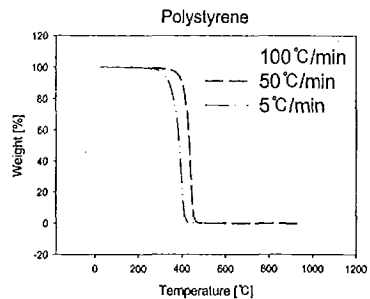


Fig. 5 TGA Curves for Polystyrene

TGA 곡선에서 알 수 있듯이 약 350℃ ~ 550℃ 부근에서 급격한 중량감소가 일어나고, 이 온도 구간에서 열분해반응이 가장 활발히 진행됨을 알 수 있었다. 또 가열속도가 증가할수록 상대적으로 반응이 시작하는 온도가 높아지는 경향을 나타내었다.

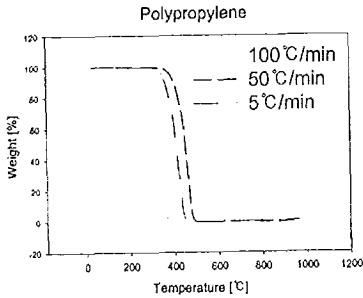


Fig. 6 TGA Curves for Polypropylene

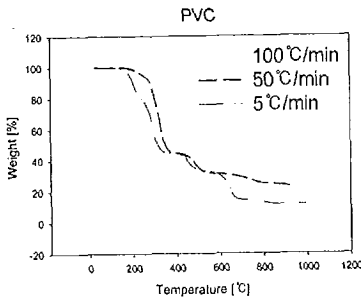


Fig. 7 TGA Curves for PVC

페타이어 열분해 실험에서와는 달리 열분해 반응 후 반응기 안의 boat에는 잔유물이 전혀 남아 있지 않았으며, 이는 plastics의 경우 PVC를 제외하고는 모두 100% 질량 감소가 일어났다는 사실과 관련지을 수 있다.

PVC의 경우에는 수분의 함량에 따라 다양한 PVC 종류가 존재하며, 본 실험에서 사용한 PVC는 수분의 함량이 약 50% 정도인 것이었다. PVC 경우 첨가제를 제외한 무게비 약 58%가 염화수소이다. 그러나 PVC중 염화수소는 매우 불안정하여 플라스틱의 일반적 분해온도보다 낮은 350℃ 부근에서 쉽게 분리된다. 염화수소가 분리되면 나머지 불포화 탄화수소는 중합과 함께 분해가 어려운 물질로

변하며, 탄화수소의 추가분해는 탄화수소분의 20% 이상, PVC의 10% 가까이 탄소잔유물을 발생시킨다.

4-3. DSC 분석 결과

Table. 1는 DSC (Oxygen bomb, PARR instruments)를 이용하여 각각의 시료에 대한 발열량을 분석한 것이다. 대부분의 고분자 물질들의 발열량은 5,000~12,000 cal/g으로 경유 10,300 kcal/kg, 등유 10,400 kcal/kg와 거의 비슷하거나 연탄의 2배정도로 높은 발열량을 가지고 있다.

HanKook Tire	9,600 cal/g
KumHo Tire	8,300 cal/g
Polypropylene	11,700 cal/g
LDPE	11,600 cal/g
Polystyrene	10,400 cal/g
PVC	4,900 cal/g

Table. 1 Calorie of Waste Tire and Plastics

4-3. GC 분석 결과

사용한 GC는 DS6200 도남시스템(주)이며 불꽃이온화 검출기(FID, flame ionization detector)와 열전도도 검출기(TCD, thermal conductivity detector)를 동시에 사용하였으며, 사용한 Column은 J&W Scientific사의 capillary column (GC-Q, 30m×0.542mm)를 사용하였다. 효율적인 분리를 위하여 온도 프로그래밍이 사용되었는데 메탄, 에탄 및 에틸렌의 가스 생성물들의 피크를 얻기 위하여 50℃에서 3분간 유지시켜 C₁ 및 C₂ 가스를 분석하고, 승온속도 10℃/min으로 180℃까지 올리고 3분간 180℃에서 유지시키는 방법으로 C₃ 및 C₄ 이상의 탄화수소를 분석하였다.

다음의 Fig. 8과 Fig. 9는 각각 페타이어와 플라스틱 열분해 실험에서 발생된 기체를 GC로 분석한 결과이다.

Fig. 8에서 일산화탄소의 경우는 600℃ 이상의 고온에서 계속적으로 증가하고 있다. CO₂와 비교해 볼 때 600℃ 이상의 고온에서

는 CO_2 는 감소하는 반면 CO 의 양은 계속적으로 증가하는데 이는 CO_2 가 CO 로 전환된다고 사료된다. 메탄의 경우 600°C 이상의 고온에서 계속적으로 증가하는데 일반적으로 메탄은 탄소물질과 생성되는 수소와의 수소화 반응에 의하여 일어난다고 알려져 있다. 이산화탄소의 경우 약 $500^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 에서 발생이 최대가 되었으며 이산화탄소의 생성은 페타이어의 구성 성분 중 산소의 함량이 많은 성분, 즉 steric acid나 zinc oxide로부터 발생하는 것으로 생각된다. 에틸렌의 경우 약 $450^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 의 온도영역에서 최대로 발생되었다. 또한 CO_2 를 제외한 다른 기체들은 600°C 이상의 고온영역에서 계속 기체의 수율이 증가하였다. 이는 TGA의 2차 질량감소 영역에서 발생하는 기체에 의하여 생성기체의 수율이 증가하는 것으로 생각된다. 즉 C_1 및 C_2 는 2차 질량감소 영역에서 생성된다고 설명할 수 있다.

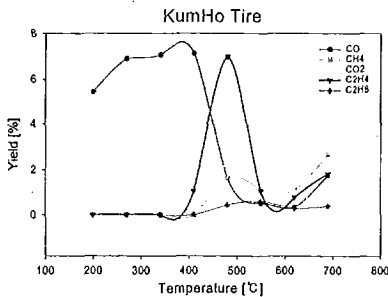


Fig. 8 Yield of Evolved from Pyrolysis of Tire

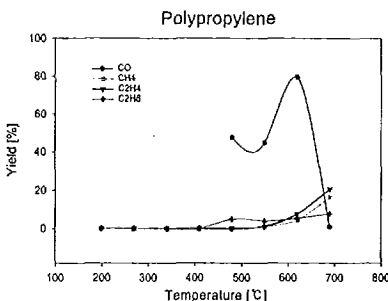


Fig. 9 Yield of Evolved from Pyrolysis of Plastics

Fig. 9에서 생성되는 기체는 에틸렌, 메탄, 에탄 순으로 많이 생성되었다. 대부분의 기체

들의 발생경향이 일정하지 않았으며 이는 플라스틱의 열분해가 아주 복잡함을 의미한다.

5. 결론

본 실험에서는 폐기물 처리기술 중에서 경제성이 높고, 공해물질 발생이 적은 건류가스화 기술에 대한 기초 실험으로 대상 폐기물에 대한 열분해 실험, TGA 분석과 DSC 분석을 수행하였으며 수행된 연구 내용 및 결과들을 요약하면 다음과 같다.

1. TGA 분석과 열분해 실험을 통해 고분자 폐기물의 가연성 가스 발생 최적온도는 약 $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 사이임을 알 수 있었다.
2. 가열속도가 증가할수록 1차 질량감소 영역에서 감소하는 질량이 많아지므로 실제 소각로 설계에서 가열속도가 중요한 인자로 작용할 것이다.
3. 1차 질량 감소 시 발생하는 가스가 2차 질량감소 영역에서 발생하는 가스의 양보다 많지만 가연성 가스의 발생은 2차 질량감소 영역에서 더 높은 수율을 가지므로 소각로 설계 시 최종 반응 온도 설정을 고려하여야 한다.

참고문헌

1. 월간 페플라스틱 사이언스, 한국플라스틱 기술정보센터, 56, 1992, pp.18-39
2. 환경백서, 환경부 발간, 1998, pp.468
3. 김기홍, 노재경, 류경옥, 1996, "열분해를 통한 페타이어의 유용성분 회수", 한국폐기물학회지 Vol. 13 No. 4, pp.329-338
4. 김기홍, 전상철, 류경옥 1996, "페플라스틱의 열분해를 통한 자원회수". 한국폐기물학회지 Vol. 13, No. 4, pp.504-513
5. Paul T. Williams and Serpil Besler, "Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components" Fuel Vol. 74, No. 9, 1995, pp.1277-1283

6. Farid Nasir Hj. Ani and Ramlan Zailani, "Liquid fuel from fast pyrolysis of scrap tyres" Proceedings of the Asia-Pacific Conference on Sustainable Energy and Environmental Technology, pp.487-493
7. 박형상 유기풍, 김성현, 이광순, "도시고형폐기물 열분해 공정을 위한 기초연구" 동력자원부 보고서, 1991
8. 김정원, 김향원, 유동준, 심장현, "폐타이어 소각장치의 설계 및 제작기술개발" 상공자원부 보고서 1994
9. 선도원, 배달희, 조성호, 손재익, 김영성, "폐플라스틱 유동층 열분해 공정개발 연구(II)" 상공자원부 보고서 1994
10. J. Yang, P. A. Tanguy and C. Roy, "Heat transfer, mass transfer and kinetics study of the vacuum pyrolysis of a large used tire particle", Chemical Engineering Science, Vol. 50, No. 12, 1995, pp.1909-1922
11. "폐기물의 열분해에 의한 생성가스 및 Tar의 연소기술개발 (I)" 과학기술처 보고서, 1991
12. Adrian M. Cunliffe and Paul T. Williams, "Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 44, 1998, pp.131-152