大韓環境工學會誌 · 논문
J. of KSEE Vol. 22, No. 5, pp. 907~918, 2000.
Journal of Korean Society of Environmental Engineers

압축한 도시고형폐기물의 열분해 특성

김진호 · 손병현* · 조상원** · 이협희 · 오광중

부산대학교 환경공학과
*한서대학교 환경공학과
**대구기능대학교 환경화학과

(1999년 4월 19일 접수, 2000년 3월 8일 채택)

Pyrolysis Characteristics of Compressed Municipal Solid Wastes

Jin-Ho Kim · Byung-Hyun Shon* · Sang-Won Cho** · Hyup-Hee Lee · Kwang-Joong Oh

Department of Environmental Engineering, Pusan National University
**Department of Environmental Engineering, Hanseo University*
***Department of Environmental Chemistry, Taegue Polytechnic College*

ABSTRACT

The pyrolysis characteristics of celluloses and plastics, which are the principal materials contributing to the municipal solid wastes(MSWs), was investigated with a thermal gravimetric analysis reaction system. The experiments were carried out in a nitrogen atmosphere in the temperature range of 400~900K at various experimental conditions. Also, a modified pyrolysis model for compressed MSWs has been proposed.

Varing the heating rate to 20, 30, 40K/min, reaction orders of MSWs' main component were around 1.1~1.9, activation energies were 117~166kJ/mol for celluloses and 187~239kJ/mol for plastics. Char yield was proportional to the heating rate, particle size, and compressed ratio. The model proposed in this study, which is applying Arrhenius equation and thermodynamics, is closer to the experimental results than the conventional model.

Key Words : Pyrolysis, Cellulose, Plastic, Compressed MSWs

요 약 문

본 연구에서는 도시고형폐기물을 구성하는 주요한 성분중의 하나인 셀룰로오스와 플라스틱의 열분해 특성을 열중량시스템에서 조사하였다. 실험은 온도범위 400~900K에서 제 실험변수에 따라 질소분위기에서 수행하였으며, 압축한 도시고형폐기물에 적용하기 위한 수정 Arrhenius 열분해 모델을 제안하였다.

승온속도를 20, 30, 40K/min로 변화시키면서 수행한 실험에서, 도시고형폐기물을 구성하는 순수물질의 활성화에너지는 셀룰로오스계열의 경우 117~166kJ/mol, 플라스틱계열은 187~239kJ/mol이며, 반응차수는 1.1~1.9의 범위에 있었다. 압축한 도시고형폐기물은 승온속도, 압축비, 입경의 증가에 따라 char의 수율이 증가하였다. 또한 압축도시고형폐기물의 열분해 과정을 Arrhenius식과 열전달이론을 이용하여 수정 제안한 모델의 적용 결과 기존의 모델보다 실험결과와 더 잘 일치하였다.

주제어 : 열분해, 셀룰로오스, 플라스틱, 압축도시고형폐기물

1. 서 론

산업화와 경제발전은 인류의 삶의 질을 향상시켰지만 이로 인한 공업화는 심각한 환경문제를 야기하고 있으며, 그 중 폐기물문제는 더욱 심각해져 지금은 큰 사회문제로 대두되고 있다. 폐기물을 처리하는 방법에는 크게 매립과 소각이 있지만 매립에 의한 처분은 차세대에 폐기물문제를 전가할 뿐만 아니라 매립지의 확보문제, 침출수로 인한 수질, 지하수, 토양오염 등 2차 환경오염을 일으키는 단점이 있다. 소각은 폐기물의 감량화로 인하여 매립량을 줄일 수 있으나 유해가스의 생성과 소각잔재의 처리와 같은 부작용이 있어, 최근에는 도시고형폐기물을 열적으로 처리하여 오염물질의 배출을 억제하고 에너지로 전환시키는 열분해방법이 많이 연구되고 있다.

열분해는 수백년의 역사를 지닌 기술로서 초기에는 biomass 등을 무산소조건에서 가열하여 char, tar, gas 등으로 전환시키는 방법이었으나 최근에는 폐기물로부터 에너지를 회수하는 매우 효율적인 방법으로 사용되고 있다. 도시고형폐기물의 열분해는 쓰레기를 원료로 하여 에너지를 생산하는데 있어 경제성과 무해성으로 인하여 선진국에서는 소각신기술로 인식되고 있다. 미국에서는 이미 1970년대에 EPA가 소각대체기술로서 권장하여 현재 실용화되고 있으며, 압축시스템을 이용한 열분해처리방법이 유럽에서는 이미 상용화되어 가동되고 있는 실정이다.

셀룰로오스에 대한 열분해 연구는 많은 연구자들에 의해 수행되어져 왔고 대부분의 경우 순수한 셀룰로오스의 열분해 산물, 반응조건의 영향, 반응메카니즘, 열분해 속도 등에 대해 연구가 집중되었다. Shafizadeh와 Bradbury[1]는 공기분위기에서 셀룰로오스 열분해 결과, 열분해 속도가 저온에서는 산소의 radical interaction에 의해 영향을 받지만 고온에서는 산화반응에 영향을 받지 않는다고 결론지었으며, Simkovic 등[2]은 셀룰로오스의 분자량과 첨가제의 영향에 대한 연구 결과, 수산화나트륨을 첨가한 경우 수산화나트륨을 첨가하지 않은 경우보다 온도 523~623K에서는 가스상 물질이 더 많이 생성되었고 623~673K에서는 char가 더 많이 생성되며, 분자량은 시료의 활성화에너지에 영향을 미치지 않는다고 보고하였다. 그러나 Calahorra 등[3]은 셀룰로오스의 분자량이 증가하면 열에 대한 안정성이 더 증가하고 열분해의 활성화에너지가 변화함을 보고하였다. Agrawal[4,5]은 셀룰로오스의 열분해 거동을 Arrhenius 방정식에 기초한 이론적 모델을 제안하여 열분해 산물(gas, char, tar)의 발생량을 예측하였으며 다른 연구자들은 열분해 속도를 구하기 위하여 TGA방법을 사용하였다.

도시고형폐기물의 처리에 있어 부피를 줄이기 위해 가장 많이 사용되는 방법은 압축이지만, 지금까

지 압축한 폐기물의 열분해에 대한 연구는 없었다. 이에 본 연구에서는 도시고형폐기물 중 압축된 셀룰로스와 플라스틱류의 열분해 특성을 알아보고자 한다. 압축한 셀룰로오스와 플라스틱의 열분해 실험은 TGA를 이용하여 가열속도, 온도범위에 따라 운반가스로 질소를 사용하여 실험을 수행하였고 활성화에너지, preexponential factors, 그리고 반응차수를 주어진 실험조건에서 구하였으며 또한 압축시스템에 적용할 수 있는 모델을 제안하여 실험결과와 비교해 보았다.

2. 열분해 특성 및 모델의 전개

2.1. 열분해 특성

가연성 도시폐기물은 다양한 성분으로 구성되어 있지만 크게 셀룰로오스계열과 플라스틱계열로 분류할 수 있다. 셀룰로오스계열의 물질은 천연물질에 합성물질을 첨가하여 제조되며 종이류와 섬유류, 목재류, 피혁류 등의 폐기물로 구분할 수 있고, 열분해 특성은 넓은 온도범위와 오랜 시간동안 3단계 열분해(pre, main, post pyrolysis) 반응이 진행되고 플라스틱계열은 합성고분자 물질로서 플라스틱제품과 비닐류, 고무류이며, 열분해 특성으로는 셀룰로오스보다 좁은 온도범위와 짧은 시간동안 열분해가 급속하게 일어나는 1단 열분해반응을 한다. 가장 활발한 반응이 일어나는 main pyrolysis 온도는 셀룰로오스계열이 플라스틱계열보다 더 저온에서 일어나며 셀룰로오스 계열은 열분해가 일어난 후 char, gas, tar의 3가지 물질이 생성되고 플라스틱계열은 휘발성물질로만 전환된다.[6,7] 셀룰로오스와 플라스틱의 열분해 특성을 Table 1에 나타내었다.[6]

다성분의 혼합물질이 함유된 도시고형폐기물의 열분해 거동을 해석하는 모델에는 반응과정을 단일물질로 가정한 모델, 제한된 반응물질로 가정한 모델, 그리고 모든 종을 반응물질로 설정한 모델로 구분할 수 있다.[8] 일반적으로 폐기물 성분중에서 주요한 성분만을 반응물질로 선정하는 것이 바람직하며 도시고형폐기물의 주요 성분으로 분류되는 종이, 섬유, 목재, 피혁, 플라스틱, 그리고 고무류를 대상물질로 선정할 수 있다.

Table 1. Reaction characteristics of celluloses and plastics on pyrolysis[6,15]

	Cellulose	Plastic
Component	Papers, Textiles, Woods, Leathers etc.	Rubber, Plastic etc.
Reaction Step	Solid ↓ *Activation* Active Solid ↙ ↘ *Pyrolysis* Char Tar, Gas	Solid ↓ *Activation* Active Solid ↓ *Pyrolysis* Tar, Gas
Products	Char, Tar, Gas	Tar, Gas
Pyrolysis Process	Pre, Main, Post	Main

유기고형물의 열분해는 열전달현상과 밀접한 관련이 있다. 고형물이 가열되면서 열은 표면을 통과하여 내부로 전달되어 수분의 증기화가 이루어진 후 열분해가 일어나며, 이는 화학반응 및 입자내부의 온도 분포에 기인하며 휘발성 물질과 가스상 물질은 입자의 기공을 통하여 이동하고 열전달현상에 참여한다. 열분해 과정이 일어나는 동안 입자의 부피는 감소하고 기공은 확대되면서 휘발성물질 및 가스상 물질과 반응하는 site를 제공하여 고온의 고형물과 반응하도록 돕는다. 입자가 작고 저밀도일 경우 고형물은 활성화단계를 거친 후 휘발성물질과 char로 전환되지만 압축시스템과 같이 부피와 밀도가 증가하면 고형물 내부의 기공에서 생성되는 휘발성물질과 char가 상호반응하여 생성물의 변화가 일어난다. 이와 같은 압축시스템에서의 열분해 과정을 Fig. 1에 도시하였으며, 압축하지 않은 물질의 경우 1차 반응에 의해 휘발성물질과 char가 생성되지만 압축된 물질의 경우는 1차 반응에서 생성된 휘발성물질과 char가 다시 반응하는 2차 반응을 경유하여 분자량이 작은 휘발성물질과 char가 다시 생성된다.[9,10]

2.2. 모델의 전개

고형물의 열분해는 층별로 일어나므로 외부로부터 온도를 가열하면 열이 전달되어 표층에서부터 반응이 일어나 휘발성물질과 char가 생성되어 가스중

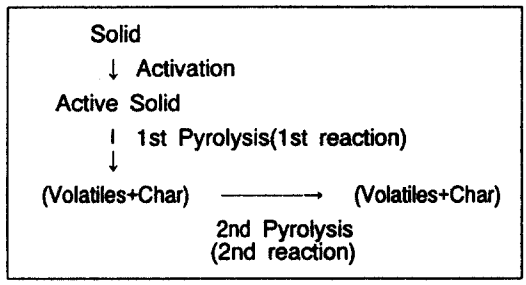


Fig. 1. Schematic step of pyrolysis model in compressed solid.[6,15]

일부는 고형물 안으로 침투하고 나머지는 고형물에서 배출된다. 표층의 열은 계속해서 내부로 전달되어 열분해 반응이 일어나 두 번째 층에서도 휘발성 물질과 char를 생성하고 다시 다음 층으로 전달되는 현상이 계속적으로 진행되어 고형물의 중심까지 진행된다. 그러므로 고형물을 n등분하여 등분된 개개 부분의 온도변화과정을 열전달이론으로 산출한 후 Arrhenius 속도식에 대입하면 각각 등분된 부분의 질량감소율이 구해진다. 모델의 실행에 요구되는 kinetic data는 온도구배와 반응속도상수이므로 폐기물을 구성하는 순수 성분의 속도상수를 계산한 뒤 폐기물의 실험을 통하여 내부 온도구배를 산출하여 모델링을 할 수 있다.

온도구배가 없다고 가정할 수 있는 얇게 등분된 부분의 열분해 특성을 해석하기 위한 가정은 다음과 같다. i) 와부의 열원에서 열이 전달되어 변화가 일어날 때 미소 온도 및 시간이 증가되는 동안 질량의 변화는 초기 질량의 무게를 기준으로 해서 대수적으로 감소하는 1차 반응이다. ii) 등분된 부분은 완전 열전달이 이루어져 등분된 층의 온도는 균일하다. iii) 입자내부의 확산에 의한 효과는 무시한다. iv) 열전달은 전도에 기인한다. v) 다성분이 함유된 혼합고형물의 질량감소는 각각 단일성분의 질량감소의 합으로 나타낸다.

이와 같은 가정을 사용하여 순수한 단일성분의 승은 열분해 모델을 수식으로 나타내면 다음과 같다.[7]

$$\beta \cdot \frac{dy}{dT} = A \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot (1-y)^n \quad (1)$$

여기에서 $y = \dfrac{M_o - M_r}{M_o} = 1 - \dfrac{M_r}{M_o}$

식 (1)에 대한 미분방정식을 풀이하면,

$$\frac{m_r}{m_o} = \exp\left[-\int_{T_0}^{T_f} \frac{A}{\beta} \cdot \exp(-E_a/RT)\,dT\right] = \exp\left[-\int_{T_0}^{T_f} A \cdot \exp(-Ea/RT)\,dt\right] \quad (\text{at } n = 1) \quad (2)$$

$$\frac{m_r}{m_o} = \left[1-(1-n)\int_{T_0}^{T_f} \frac{A}{\beta} \cdot \exp(-E_a/RT)\,dT\right]^{\frac{1}{1-n}} = \left[1-(1-n)\int_{T_0}^{T_f} A \cdot \exp(-E_a/RT)\,dt\right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (\text{at } n \neq 1) \quad (3)$$

혼합고형물은 단일고형물들의 합이므로, 비압축 시스템에서 혼합고형물의 열변화 과정은 식 (4), (5)와 같다.

$$\frac{M_r}{M_o} = \sum_{i=1}^{n} C_i \cdot \left[\exp\left(-\int_{T_0}^{T_f} A_i \cdot \exp(-E_{ai}/RT)\,dt\right)\right] \quad (\text{at } n=1) \quad (4)$$

$$\frac{M_r}{M_o} = \sum_{i=1}^{n} C_i \cdot \left[(1-(1-n_i)\int_{T_0}^{T_f} A_i \cdot \exp(-E_{ai}/RT)\,dt\right)^{\frac{1}{1-n_i}}] \quad (\text{at } n \neq 1) \quad (5)$$

한편 압축된 고형폐기물의 열분해 변화율은 등분된 혼합폐기물의 합이다. 그러므로 식 (4)와 (5)에 등분된 부분이 가지는 중량%와 온도를 고려하여 나타내어야 하며, 순수단일물질이 아니기 때문에 불순물 인자를 고려하여 수식으로 표현하면 식 (6), (7)과 같다.

$$\frac{M_r}{M_o} = \sum_{j=1}^{k} W_j \left[\sum_{i=1}^{n} C_i \left[\exp\left(-\int_{T_0}^{T_f} A_i \cdot \exp(-E_{ai}/RT_i)\,dt\right)\right]\right] \pm \delta \quad (\text{at } n = 1) \quad (6)$$

$$\frac{M_r}{M_o} = \sum_{j=1}^{k} W_j \left[\sum_{i=1}^{n} C_i\left[1-(1-n_i)\int_{T_0}^{T_f} A_i \cdot \exp(-E_{ai}/RT_i)\,dt\right)^{\frac{1}{1-n_i}}]\right] \pm \delta \quad (\text{at } n \neq 1) \quad (7)$$

따라서 압축된 혼합고형폐기물의 열분해과정을 수

식화하는 것은 반응성분의 속도상수를 산출한 뒤, 온도구배가 없다고 가정할 수 있을 만큼 고형물을 등분시켜 등분된 부분의 온도변화 과정을 구하여 계산된 온도를 Arrhenius식에 대입하고 반응성분과 등분된 부분의 중량분율로서 변화율을 구하면 압축고형물의 열분해속도가 산출된다. 도시고형폐기물을 구성하는 성분의 반응속도상수는 식 (1)을 정리하여 로그를 취하면 (8)식이 된다.

$$\ln\frac{\beta\frac{dy}{dT}}{(1-y)^n} = \ln A - \frac{Ea}{R}\frac{1}{T} \qquad (8)$$

식 (8)에서 1/T를 x축으로 $\ln[(\beta\frac{dy}{dT})/(1-y)^n]$을 y축으로 하여 실험 데이타를 plot하면 선형회귀식으로부터 반응차수를 구하고 기울기와 절편에서 활성화에너지와 빈도인자를 구한다. 압축된 도시고형폐기물의 열분해가 일어날 때 가장 중요한 특성은 전도에 의한 열전달이 주를 이루면서 상변화에 의한 열역학적 손실이 발생되는 현상이다. 열에너지는 고형물의 가열외에도 상변화에 소모되어 열전달과정은 비정상상태의 연속이며 열역학적인 물성들이 내부 온도 profile에 따라 변화한다. 열전달은 전도, 대류, 그리고 복사 등 세 가지 현상에 의해 이루어지지만 1000℃ 이상에서는 복사현상에 의한 열전달이 지배적이며 300~400℃에서는 전도와 대류에 의한 열전달이 주를 이룬다. 또한 열전달이 고형물에서 휘발성물질로 전달되기 때문에 열역학적 손실에 의한 전도의 전달로 간주하고 대류에 의한 열변화는 미소하다고 볼 수 있으므로 전도에 의한 열전달로서 열변화과정을 나타낼 수 있다.

원통형시스템에서 온도구배가 반지름 방향으로 존재할 때 열방정식의 형태는 식 (9)와 같다. $c_{(T)}$는 상변화와 휘발성물질과의 접촉으로 인한 열역학적 손실을 의미하며 동일한 온도에서는 열손실이 균일한 온도의 함수이며, 정상상태에서는 $c_{(T)}=0$이 된다.

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}(kr\frac{dT}{dr}) + c_{(T)} = 0 \qquad (9)$$

식 (9)에서 $\frac{1}{r}\frac{d}{dr}(kr\frac{dT}{dr})$는 원통형시스템에서의 열전달 수식이고 $c_{(T)}$는 온도의 함수이므로 변수분리하여 적분하면 식 (10)을 얻을 수 있다.

$$r\frac{dT}{dr} = -\frac{1}{2}r^2c_{(T)} + C_1 \qquad (10)$$

중적분을 하면 온도분포에 대한 일반해는

$$T(r) = -\frac{1}{4}r^2c(T) + C_1\ln r + C_2 \qquad (11)$$

원통형의 대칭의 경우 중심 $r=0$에서는 온도구배가 0이 되므로 식 (11)로부터 적분상수 $C_1=0$이 되며 중심에서는 $-\frac{1}{4}r^2c(T)=0$으로 경계조건이 설정되어 $C_2 = T_{r=0}$으로 산출되므로, 식 (11)을 다시 정리하면 식 (12)가 되며, 이 식은 식 (6)과 (7)의 온도변수 T_i에 대입되어 모델링에 사용된다.

$$T(r) = -\frac{1}{4}r^2c(T) + T_{r=0} \qquad (12)$$

식 (9)의 미분방정식은 경계조건과 밀도와 입경, 성상을 변화하면서 고형물 내부의 여러 점에서 온도를 측정함으로서 경향을 파악하여 수치해법으로서 해를 산출할 수 있으므로, 승온속도와 밀도, 입자크기, 기하조건, 접촉표면적에 의한 모든 변수는 열전도도에 따른 온도구배의 변수로 통합될 수 있다. 또한 모델링을 수행하기 위한 순수한 물질의 화학적 특성을 Table 2에 제시하였고 등분구획수는 10등분하여

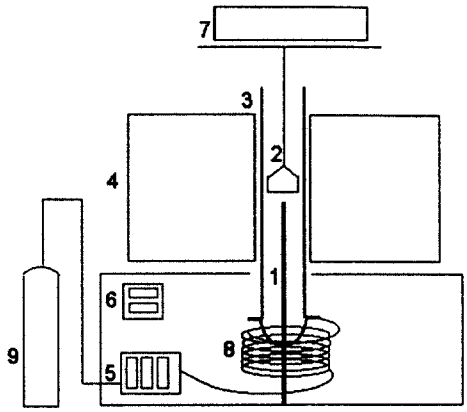
Table 2. Chemical properties of pure solids

	Density (g/cm^3)	Specific heat (J/kg · K)	Thermal conductivity (W/m · K)
Cellulose	650	1112 + 4.85T	$0.13+(3\times10^{-4})T$
Lignin	650	1112 + 4.85T	$0.13+(3\times10^{-4})T$
Hemicellulose	650	1112 + 4.85T	$0.13+(3\times10^{-4})T$
Poly(ethylene)	250	2100	0.42
Char	350	1003 + 2.09T	$0.183-(1\times10^{-4})T$
Volatile		1100	$(4.2\times10^{-2})+(3.8\times10^{-4})T-(73\times10^{-8})T^2$

수치모델링을 수행하였다.

3. 실험장치 및 방법

활성화에너지, 반응차수, 지수인자를 구하기 위한 실험은 불순물이 없는 순수한 비압축성 시료를 분쇄하여 온도구배가 없는 조건에서 행하였다. 대상물질로 종이류에서는 문서용지, 티슈, 코팅지를 선정하였고 목재류에서는 나무젓가락, 섬유류에서는 면직물, 피혁류에서는 인조피혁으로 선정하였으며 플라스틱류는 폴리에틸렌과 고무를 정하였다. 무게감량을 측정하기 위한 balance는 OHAUS SD type을 사용하여 시간에 따른 무게감량을 측정하였고 가열방법은 승온프로그램이 가능한 전기로 내에서 승온속도 20, 30, 40K/min로 설정하여 실험하였다. 본 실험에 사용된 반응기는 내경 50mm의 석영관으로서 전기로에 수직으로 장착하였으며, 시료의 온도를 측정하기 위한 열전쌍을 설치하여 온도변화를 측정하였고 운반가스로 99.99%의 질소를 사용하였다. 실험에 사용한 폐기물은 일반생활폐기물에서 음식물과 불연성물질을 분리제거한 후 각각의 실험성분을 실험조성비에 따라 겉보기 밀도 45.6 kg/m^{2}을 기준으로 10cm인 원통형관에 넣어 폐기물을 일정비로 압축하였으며, 실험에 사용한 압축폐기물의 중심과 표면의 온도는 열전쌍(T.C)을 설치하여 측정하였다. 본 실험에 사용한 실험장치는 Fig. 2와 같고 실험조건은 Table 3과 4에 제시하였다.



1. Thermocouple 2. Sample pan 3. Reactor
4. Furnace 5. MFC 6. Furnace controller
7. Balance 8. Preheater 9. Carrier gas, Nitrogen

Fig. 2. Experimental apparatus of pyrolysis reaction.

Table 3. Experimental conditions of pure materials

	Experiment Conditions		
	Solid Condition	Carrier Gas	Heating Rate
Papers	Incompressed	N_2, 100 mL/min	20,30,40 K/min
Plastics			
Textiles			
Wood			
Rubber			
Leather			

Table 4. Experimental conditions of MSWs' pyrolysis reaction

Condition / Component	Weight Fraction	Experiment Conditions			Comments
		Moisture 30%			
		Solid Condition	Carrier Gas	Heating Rate	
Papers	41%	Compressed r = 0.3, 0.6, 0.9cm V_f/V_0 = 0.25,0.1	N_2, 100mL/min	20, 30, 40 K/min	V_f = final volume V_0 = initial volume
Plastics	29%				
Textiles	14%				
Wood	9%				
Leather	4%				
Rubber	3%				

4. 결과 및 고찰

4.1. 단일 물질의 열분해

Fig. 3은 종이류와 섬유류, 목재류, 피혁류로 분류되는 셀룰로오스계열과 플라스틱의 온도에 따른 무게감량변화를 나타낸 것이다. 셀룰로오스계열은 모든 물질이 동일하게 3단 열분해 반응특성을 나타내고 있으며 분자구조의 차이로 인해 결합력이 다르기 때문에 휘발되는 온도와 속도가 차이를 보이며, 또한 최종수율에서도 차이를 나타내고 있다. 모든 경우 약 470K까지는 수분 및 불순물이 휘발되는 과정으로 pre pyrolysis 반응이 일어나고 550K 부근에서 main pyrolysis, 그리고 700K 부근에서는 활성도가 저하된 post pyrolysis 반응이 진행되고 있음을 나태내고 있다. 섬유와 티슈는 열분해가 잘 일어나 char수율이 적게 나타나고 있으며 천연물질일수록 최종잔류물(char)이 더 많음을 알 수 있다. 플라스틱계열은 고온의 좁은 온도구간(고무는 600~640K, 플라스틱은 690~730K)에서 급격히 반응하는 물질로서 활성화 과정을 거친 후 곧바로 휘발성물질로 전환되기 때문에 단일 과정으로 속도상수를 산출할 수 있으며, Fig. 3에서 알 수 있듯이 급격하게 1단 열분해만이 일어나고 거의 모든 대부분이 tar, gas로 전환되고 있음을 보여주고 있다.

Fig. 4는 폐기물 중에 함유된 주요한 성분들의 빈도인자, 활성화에너지, 그리고 반응차수를 구하기 위해 승온열분해 실험결과를 식 (1)을 이용하여 plot한 결과이며, Fig. 4로부터 각 물질에 대한 빈도인자, 활성화에너지, 그리고 반응차수를 계산하여 Table 5에 제시하였다.

Fig. 5는 Fig. 4와 Table 5에서 구한 상수를 이용하여 열분해 실험결과를 이론적인 모델식과 비교한 것으로서 실험결과와 모델값이 잘 일치하고 있음을 알 수 있으므로 식 (5)를 이용하여 온도변화에 따른 휘발성물질과 char의 생성속도를 예측할 수 있다. 또한 그림에서 나타내었듯이 열분해 단계가 2단인 이유는 실험물질이 셀룰로오스와 플라스틱의 혼합고형물이므로 550K 정도에서 먼저 셀룰로오스계열이 1차적으로 분해되고 약 670K에서 플라스틱계열의 열분해가 일어나기 때문이며 이는 Fig. 3에서 확인할 수 있다.

4.2. 압축폐기물의 열분해

4.2.1. 온도구배

예측모델이 실험결과와 일치하기 위해서는 고형물의 내부와 표면의 온도차이를 구하고 모델을 실행해야 하므로 온도구배를 가장 먼저 산출해야 한다. 압축되지 않은 상태에서는 $\int(dT/dr)dr$은 거의 0이지만 내부 온도구배가 있는 고형물은 $\int(dT/dr)dr$이 커지므로 γ의 등분할수가 많으면 많을수록 모델과 실험 결과가 더 잘 일치하게 된다.

고형물 내부의 온도분포는 고형물 표면과 내부의

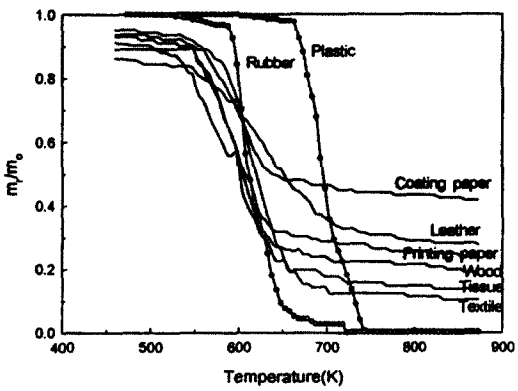


Fig. 3. Mass loss rates of various pure materials according to temperature (30K/min.)

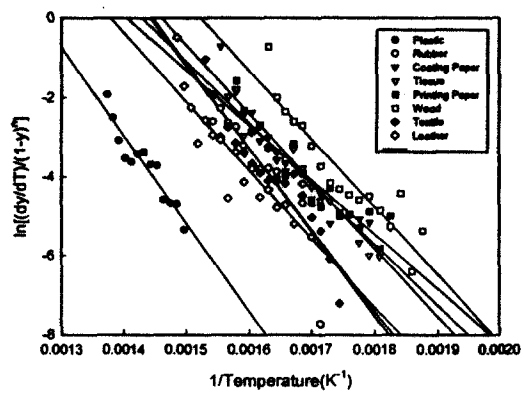


Fig. 4. Arrhenius plots of the various pure materials at 30K/min.

Table 5. Pyrolysis reaction constants at the 30K/min

Materials \ Constant		E_a(kJ/mol)				A			n		
		Temp.(K)	20	30	40	20	30	40	20	30	40
Cellulose	Printing Paper	*r_1	144.1	137.1	132.4	1.17×10^{11}	3.22×10^{10}	1.00×10^{10}	1.40	1.20	1.32
		*r_2	140.6	134.1	130.1	2.19×10^{7}	2.04×10^{7}	1.00×10^{7}	1.50	1.42	1.45
	Tissue	r_1	135.1	129.6	120.6	1.99×10^{10}	4.09×10^{9}	4.00×10^{8}	1.12	1.40	1.52
		r_2	133.2	125.3	117.6	5.40×10^{7}	7.04×10^{7}	1.07×10^{7}	1.48	1.60	1.25
	Coating Paper	r_1	162.0	155.8	150.1	4.20×10^{12}	8.90×10^{11}	2.89×10^{11}	1.45	1.60	1.71
		r_2	115.1	120.0	145.1	1.00×10^{7}	1.29×10^{8}	1.99×10^{9}	1.51	1.50	1.27
	Textile	r_1	165.5	161.5	159.0	1.60×10^{12}	9.71×10^{11}	3.76×10^{11}	1.20	1.18	1.68
		r_2	163.5	157.0	153.9	8.20×10^{8}	1.01×10^{9}	5.21×10^{10}	1.40	1.58	1.78
	Wood	r_1	151.1	141	140.0	2.29×10^{12}	9.80×10^{10}	4.20×10^{10}	1.71	1.76	1.54
		r_2	144.1	137	136.0	9.00×10^{7}	1.20×10^{9}	1.00×10^{8}	1.60	1.88	1.35
	Leather	r_1	160.1	153.7	157.5	7.89×10^{11}	1.20×10^{11}	1.90×10^{11}	1.43	1.85	1.70
		r_2	156.4	150.3	152.0	2.20×10^{9}	1.09×10^{9}	1.80×10^{9}	1.71	1.53	1.25
Plastic	Plastic	-	239.0	233.0	228.0	5.21×10^{16}	6.95×10^{15}	1.55×10^{15}	1.32	1.60	1.30
	Rubber	-	202.0	197.0	187.0	4.55×10^{15}	8.00×10^{14}	6.95×10^{13}	1.21	1.40	1.21

*r_1: Main pyrolysis rate, *r_2: Post pyrolysis rate

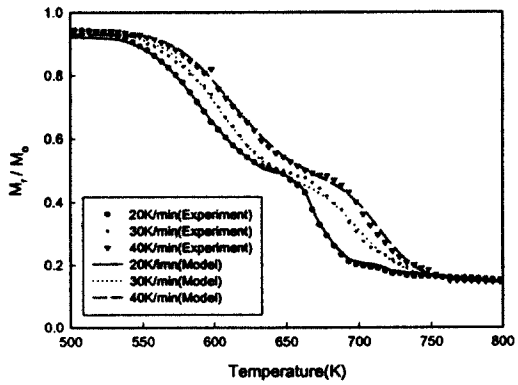


Fig. 5. Comparison of residual mass fraction curves predicted from proposed model, with experimental data for pyrolysis of mixed municipal solid wastes.

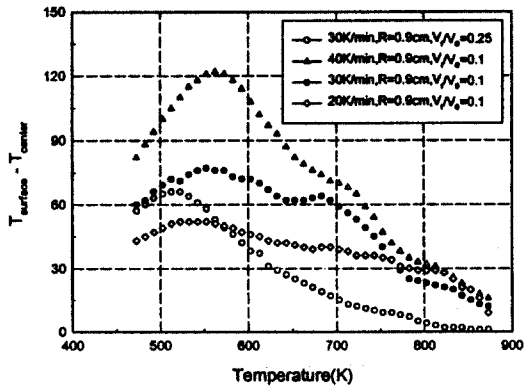


Fig. 6. Temperature differences of solid's surface and center.

온도를 측정하여 열전달식으로부터 산출한다. Fig. 6은 고형물내부와 표면에서의 온도차이를 나타낸 것으로서 여기에서 V_o는 폐기물의 초기 부피, V_f는 폐기물의 압축 후 최종 부피, 그리고 R은 압축 후 폐기물의 입경이다. 모든 경우 약 550K 근처에서 온도차이가 가장 심함을 알 수 있었으며 승온속도가 높을수록 온도차가 많이 남을 알 수 있다. 또한 승온속도 30K/min의 경우 $V_f/V_o = 0.25$와 $V_f/V_o = 0.1$ 사이의 온도차는 약 530K까지는 거의 온도차를 보이지 않았으나 530K부터 750K까지 30~45K의 온도차를 보였고 $V_f/V_o = 0.25$인 경우보다 $V_f/V_o = 0.1$인 경우의 온도차가 심해 압축비가 열분해에 크게 영향을 미칠 것으로 사료된다. 본 실험에서 나타난 최대온도차는 $V_f/V_o = 0.1$인 경우에 대해 승온속도가 20K/min에서는 40K, 30K/min에서는 70K,

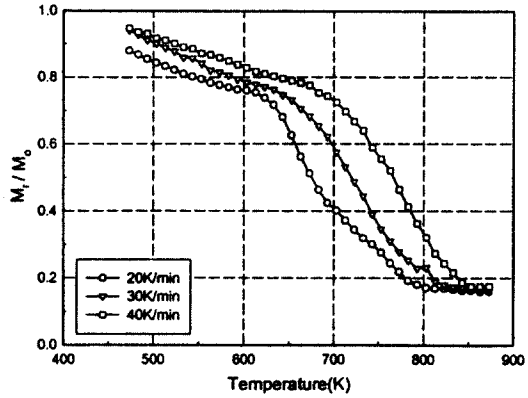


Fig. 7. Mass loss rate of compressed municipal solid wastes.

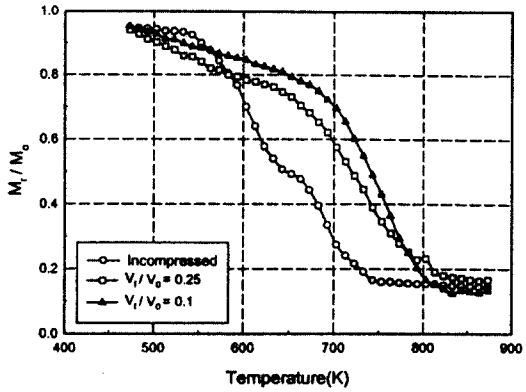


Fig. 8. Mass loss rate of municipal solid wastes according to the compression ratio.

그리고 40K/min에서는 120K의 온도차를 보였다.

4.2.2. 승온속도의 영향

승온속도가 고형물의 열분해속도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 밀도는 $V_f/V_0 = 0.1$, 입경은 0.9cm로 고정하고 가열속도는 20, 30, 40K/min로 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 승온속도가 작을수록 저온에서 활발한 열분해가 일어나는데, 이는 승온속도가 낮을수록 동일온도에 이르기까지 고형물전체에 공급되는 열이 더 많기 때문이다. 압축고형물의 온도별 경향을 살펴보면 초기의 470K를 전후해서 불순물과 수분이 휘발되고 가열속도가 20, 30, 40 K/min로 증가함에 따라 급격한 열분해가 일어나는 온도는 620, 650, 700K로 증가하였다. 모든 경우 완전히 열분해가 종료되는 온도(약 870K)에서의 char의 수율은 15.9, 16.6, 17.5%로 승온속도에 비례하여 증가하였으며, 이와 같은 결과는 Fig. 1에서 설명하였듯이 압축시스템의 경우 고형물의 1차 열분해 반응으로 생성된 휘발성물질과 char가 다시 상호반응하는 2차 반응으로 인해 char의 생성이 증가하기 때문으로 사료된다. 그러므로 열분해 반응속도를 빠르게 하고 char의 생성량을 많게 하기 위해서는 승온속도를 빠르게 하고 gas나 tar의 생성량을 증가시키기 위해서는 승온속도를 느리게 유지해야 한다.

4.2.3. 압축비의 영향

폐기물의 압축정도가 열분해에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 승온속도와 입경을 30K/min, 0.9 cm로 고정하고 V_f/V_0를 0, 0.1, 0.25로 변화시키면서 실험하였다. Fig. 8은 압축비의 영향을 나타낸 것으로서 압축비가 큰 시료의 경우 플라스틱류와 셀룰로오스의 main pyrolysis 온도에서 곡선의 변곡점을 구분할 수 있었으나 압축시료의 경우 단일물질의 열분해와 같은 거동을 보이고 있다. $V_f/V_0 = 0.1$의 경우 약 670K에서 셀룰로오스계열의 main pyrolysis가 완결되면서 플라스틱계열의 활발한 열분해가 진행됨을 알 수 있으며, 800K 이상에서는 모든 계열의 열분해가 종료되어 정상상태에 도달하고 있다. 압축비가 클수록 고형물의 열전도도가 저하되어 열분해속도는 감소하며 셀룰로로스와 플라스틱계열의 열분해가 구분없이 진행되고 있음을 보여주고 있다. 이는 비압축시스템과 구별되는 특성으로서 가연성 유기고형물의 반응이 균일하게 일어나고 있음을 알 수 있다.

기존의 열분해 모델은 완전열전달이 이루어져 고형물 전체의 온도가 균일하다는 가정하에서 Arrhenius 식만을 이용하여 kinetic모델을 수식화하였다. 그러나 압축 고형폐기물은 완전열전달이 이루어지지 않아 고형물에 온도구배가 생기므로, 완전열전달이 이루어진다는 가정하에서 전개한 Arrhenius 이론으로서는 모델을 수식화할 수 없다. 이에 본 연구에서는 열전달과 화학적인 동력학이론을 동시

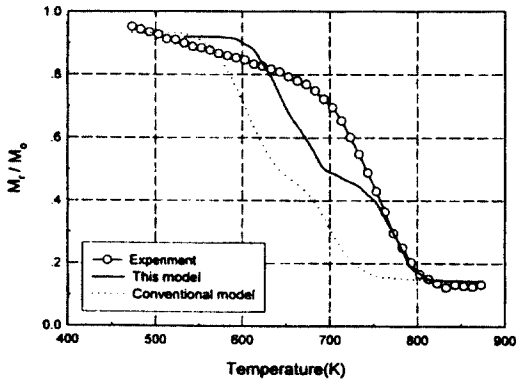


Fig. 9. Comparison of experimental result and modeling results(R = 0.9cm, V_f/V_0 = 0.25, 30K/min).

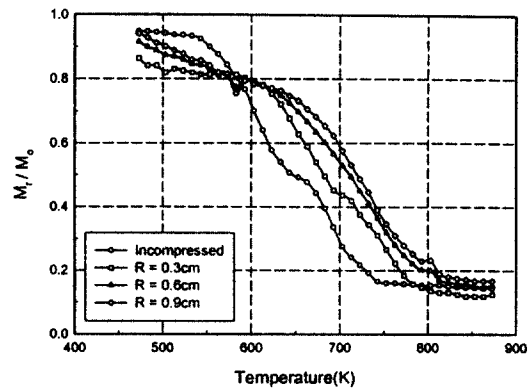


Fig. 10. Mass loss rate of municipal solid wastes according to particle size.

에 고려하여 실제 현상에 보다 근접하는 수정 Arrhenius kinetic 모델을 수식화하였고 이의 결과를 제시하였다. Fig. 9는 본 연구에서 제시한 모델치와 실험결과를 비교한 것으로서 온도구배없이 반응속도식을 적용한 모델[식 (5)]보다 열전달을 고려하여 본 연구에서 수정 제안한 Arrhenius식으로 전개한 이론[식 (7)]이 실험결과와 더 잘 일치함을 보여주고 있다. 그러나 약 625K에서부터 750K 사이에서 실험결과와 모델치가 차이를 보이는 이유는 모델식의 경우 셀룰로오스계열과 플라스틱계열의 main pyrolysis 온도 차이가 있다고 가정하고 단지 온도차이만을 고려하여 모델식을 전개하였지만 실제의 실험에서는 압축비의 영향으로 내부에서 생성된 휘발성물질이 외부로 쉽게 확산되지 못해 내부에서 다시 2차 반응을 하기 때문으로 사료되며, 또다른 이유로는 혼합물질의 압축비에 따른 화학적 성질(열전도도, 밀도, 비열 등)의 변화때문으로 판단된다.

4.2.4. 입자크기의 영향

승온속도와 밀도는 30K/min, V_f/V_0 = 0.1로 고정시키고 입경을 0.3, 0.6, 0.9cm로 변화시키면서 입자크기가 열분해속도에 미치는 영향을 고찰하였다. Fig. 10은 실험결과를 나타낸 것으로서 입자크기가 증가할수록 고형물 전체의 열확산도가 상대적으로 저하됨에 따라 열분해속도는 완만해지는데, 이는 온도구배의 영향때문으로 사료된다. 입자크기가 증대될수록 압축특성에 의한 열전달 영향 때문에 플라스틱계열과 셀룰로오스계열의 단계 구분없이 열분해 반응이 일어나며, 압축고형물의 반응이 균일하게 진행되고 있는데 이것은 비압축시스템과 구별되는 특징이다.

5. 결 론

압축한 도시고형폐기물의 열분해 특성을 고찰하기 위해 단일성분의 폐기물, 압축되지 않은 폐기물, 그리고 압축된 폐기물의 열분해를 제 변수에 따라 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 도시고형폐기물을 구성하는 단일성분의 열분해 특성를 알아보기 위해 승온속도를 20, 30, 40K/min로 변화하면서 실험을 수행한 결과, 반응차수 n은 1.1~1.9의 범위에 있고, 활성화에너지 E_a는 종이류가 117~162kJ/mol, 섬유는 153~166kJ/mol, 목재는 136~151 kJ/mol, 그리고 피혁이 152~160kJ/mol의 범위였으며 플라스틱류는 고무류가 187~202 kJ/mol, 플라스틱이 228~239kJ/mol로 나타났다.
2) 승온속도가 압축도시폐기물의 열분해에 미치는 영향을 알아보기 위해 승온속도를 20, 30, 40K/min으로 변화시키면서 승온실험을 수행한 결과, 입경 0.9cm, 온도 873K에서 char 수율은 15.9, 16.6, 17.5%로 증가하였고, 플라스틱계열의 반응이 시작되는 온도가 약

620, 650, 700K로 증가하였다.

3) 승온속도가 30K/min, V_f/V_0 = 0.1일 때 입경이 0.3, 0.6, 0.9cm로 증가함에 따라 char의 수율은 12.9, 15.7, 16.6%로 약간 증가하는 경향을 보였으며, 승온속도 30K/min, 입경 0.9cm에서 압축비를 0.25, 0.1로 증가시키면 char의 수율은 13.3, 16.6%로 증가하였다. 입경과 압축비가 증가하면 char의 수율이 높아지므로 압축시스템은 많은 char의 생산을 필요로 하는 공정에 적용할 수 있다.

4) 압축도시고형폐기물의 열분해에서 안정된 반응물을 얻을 수 있는 최적의 열분해 온도는 모든 계열의 열분해가 완결되는 800K 정도이며, 압축도시고형폐기물의 승온열분해 과정을 Arrhenius식과 열전달이론을 이용한 모델에 적용한 결과 기존의 모델보다 실험결과와 더 잘 일치하였으며 모델결과로부터 char와 휘발성물질의 수율을 예측할 수 있다.

기 호 설 명

β : heating rate($\partial T/\partial t$)

m_r : residual weight of single solid after reaction

m_o : initial weight of single solid

V_o : initial volume

V_f : final volume

t : time

T : absolute temperature

E_a : activation energy

M_r : residual weight of mixed solid after reaction

M_o : initial weight of mixed solid

C_i : weight fraction of component i

T_f : final temperature

T_o : initial temperature

E_{ai} : activation energy of component i

R : gas constant

n_i : reaction order of component i

i : component of solid

$\pm\delta$: impurity factor

$T_{(j)}$: temperature of divided solid j

W_j : $\frac{r_j^2 - r_{j-1}^2}{r^2}$, weight fraction of divided solid j

M : $\sum_{i=1}^{n} m_i$

참 고 문 헌

1. Shafizadeh, F. and Bradbury, A. G. W., "Thermal degradation of cellulose in air and nitrogen at low temperatures," *J. Appl. Polymer Sci.*, **23**, 1431~1442(1979).
2. Simkovic, I., Durindova, M., Mihalov, V. and Konigstein, I., "Thermal degradation of cellulose model compounds in inert atmosphere," *J. Appl. Polymer Sci.*, **31**, 2433~2441(1986).
3. Calahorra, M. E., Cortazar, M., Eguiazabal, J. I. and Guzman, G. M., "Thermogravimetric analysis of cellulose: effect of the molecular weight on thermal decomposition," *J. Appl. Polymer Sci.*, **37**, 3305~3314(1989).
4. Agrawal, R. K., "Kinetic of reactions involved in pyrolysis of cellulose. I: The three reaction model," *Can. J. Chemical Eng.*, **66**, 403~412(1988).
5. Agrawal, R. K., "Kinetic of reactions involved in pyrolysis of cellulose. II: The modified Kilzer-Broido model," *Can. J. Chemical Eng.*, **66**, 413~418(1988).
6. Michael, J. A. and Jr. Gabor V., "Cellulose Pyrolysis Kinetics : The Current State of Knowledge," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(3), 703~717(1995).
7. Valerio, C. and Cristiano, N., "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).

8. Truls, L. and Krister, S., "Modeling of Coal Pyrolysis Kinetics," *AIChE*, **40**(9), 1515~1523(1994).
9. Colomba, D. B., "Kinetic and Heat Transfer Control in the Slow and Flash Pyrolysis of Solids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**(1), 37~46(1996).
10. Koufopanos, C. A., "Modelling of the Pyrolysis of Biomass Particles. Studies on Kinetics, Thermal and Heat Transfer Effects," *Can. J. Chemical Eng.*, **69**, 907~915(1991).
11. 박소영, 열중량분석기(TGA)에 의한 가연성 도시쓰레기의 열분해 특성에 관한 연구, 창원대학교 석사학위논문(1995).
12. Yuans, A., Introduction to Thermodynamics and Heat Transfer, The McGraw-Hill Companies, Inc., New York(1997).
13. Chang, C. Y., "Pyrolysis Kinetics of Uncoated Printing and Writing Paper of MSW," *Journal of Environmental Engineering*, **112**, 299~305(1986).
14. Wu, C. H., "Pyrolysis Kinetics of Paper Mixtures in Municipal Solid Waste," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **68**, 65~74(1997).
15. Cozzani, V., "Influence of Gases Reactions on the Products Yields Obtained in the Pyrolysis of Polyethylene," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(3), 342~348(1997).
16. Koufopanos, C. A., "Kinetic Modelling of the Pyrolysis of Biomass and Biomass Components," *Can. J. Chemical Eng.*, **69**, 75~84(1991).