

제지슬릿지와 PS수지 혼합물의 열분해에 관한연구

왕석주,나상도,설수덕,
동아대학교 공과대학 화학공학과

Kinetics of Thermal Degradation of Waste styrene compound and
Paper Sludge Blend

Seok-Ju Wang,Sang-Do Na,Soo-Duk Seol
Dept. of Chem. Eng. Dong-A Univ.

서론

국토가 좁고 자원이 빈약한 우리나라에서의 에너지 수요는 급속히 증가하고 있다. 다양화된 국내 화학관련 제품의 개발로 인해 가정 또는 산업체에서 플라스틱의 사용이 급증되고 있고,이에 반해 산업쓰레기 양도 급속히 증가되어 처리가 날로 심각하다. 개이용이 불가능한 폐기물은 대부분 일반 쓰레기 처럼 소각 또는 매립이 되지만,단순한 매립은 지구 환경보호 차원에서 억제되므로 최근 열분해 처리기술을 이용한 탱크형,관형 및 유동층형의 화학반응장치로 폐기물을 가열처리시켜 발생열량을 산업적으로 이용해서 폐기물의 재활용과 아울러 감용화에 기여하고 있다.¹⁾

현재 국내 약130여개의 제지공장에서 배출되는 제지슬릿지는 연간 60만톤 이상이며,그 성분은 주로 섬유질이고 건조시 발열량이 높아 에너지로서의 잠재가치가 매우 높다²⁾. 최근 폐기물의 효율적인 이용이라는 가치에서 슬릿지의 재이용에 대한 연구가 활발히 진행중이다. Kimura³⁾는 슬릿지에 포함되어 있는 가연성 물질의 소각처리에 대해 연구하였으며,Masaharu와 Kenzo⁴⁾등은 슬릿지의 연료적 가치를 높이는 방법으로 미분탄을 첨가하여 탈수 한 후 건조해서 사용할 경우 슬릿지에 대한 미분탄의 첨가율은 200%정도가 가장 적당하다고 보고하였다.

본 연구는 플라스틱의 폭발적 연소를 방지하기 위해 발열량이 큰 PS수지에 제지슬릿지를 혼합시킨 각 시료에 대하여 먼저, 열중량법으로 일정한 유량의 질소기류하에서 가열속도와 분해온도를 변화시켜 얻은 열중량곡선으로 부터 열분해 현상과 분해반응 특성치를 구하고, 아울러 열중량실험에 대한 정확성과 자료의 수학적 처리 방법의 신뢰성을 검토하기 위한 이론 열중량 곡선식을 유도하였고,또한 DSC곡선으로 분해열량을 측정하여 열중량법으로 구한 분해활성화 에너지와 비교하였다.

이와 같이, 제지슬릿지와 폐플라스틱의 조성비 변화에 따른 분해반응 특성값을 이용하여 산업폐기물 처리에 필요한 반응기의 해석 및 설계에 필요한 최적의 반응조건의 설정과 산업화를 연구목적으로 한다.

이론

1. 미분법

열분해가 n차 반응이라면,전환율의 시간적 변화는 다음과 같이 표현된다.

2. 시차주사열량법에 의한 발열량은 제지슬릿지/폐ABS의 조성비에 따라 5,200 ~ 10,120cal/g이며, 이 중 제지슬릿지/폐ABS의 중량비 20/80에서 가장 높은 발열량이 얻어졌다.
3. 열중량법으로 구한 분해반응속도 특성값을 이용한 이론 열중량곡선식과 실제열중량곡선식은 거의 일치되었다.

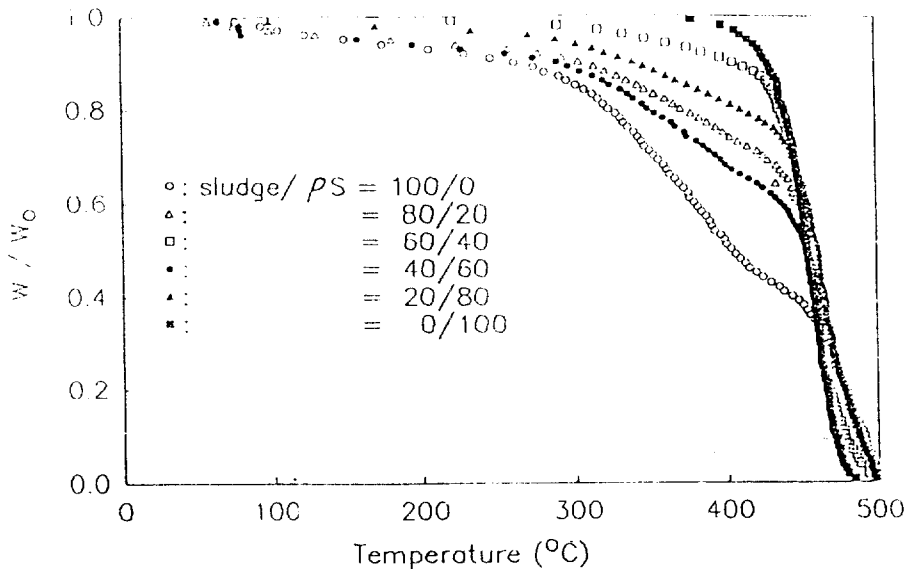


Fig.1 Variation of TG curves of weight ratio of sludge/PS degraded in the stream of nitrogen gas at the heating rate of 20°C/min

참고문헌

1. 이동수, "가연성 산업폐기물의 연료특성에 관한연구", 한양대학교 석사학위논문, 1987
2. 이승무 등, "폐기물의 재생연료화기술개발 및 환경오염방지대책에 관한연구(1)", 국립환경연구원보, 제9권, 1987
3. Kimura Tadae, "JAPAN KORAI", JUL, 1973
4. Masaharu Uchida 등, "미분탄 이용에 의한 오니의 에너지화", 공해와 대책, 제19권10호

표에서 보는 바와 같이 폐플라스틱의 함량증가에 따라 초기분해온도(T_i)는 81.1℃ ~ 334.3℃ 범위에 있으며, 폐플라스틱의 함량이 감소 할수록 초기분해온도가 점차 낮아짐을 알 수 있다. 그러나 최종분해온도(T_f)는 폐플라스틱의 함량변화에 관계없이 500℃ 부근에서 얻어지므로 반응기 설계시 반응기내부의 반응온도를 500℃ 이상으로 조절한다면 열분해는 충분히 이루어진 것으로 사료된다.

Fig.2은 미분법인 Friedman법을 각 전환율별로 식(4)의 $\ln(dc/dt)$ 와 $1/T$ 의 관계를 나타낸 그림이다. 기울기로부터 구한 활성화에너지 및 식(4)에서 $\ln(dc/dt)$ 와 $\ln(1-c)$ 의 관계에서 기울기로부터 구한 반응차수는 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Thermal properties of various Weight ratio of sludge/PS by TG.

Method	Weight ratio sludge/PS	Activation energy E(Kcal/mol)	Reaction order(n)
Derivation	100/0	23.3	2.5
	80/20	54.4	2.0
	60/40	62.2	2.5
	50/50	51.6	2.3
	40/60	59.9	1.3
	20/80	72.0	1.4
	0/100	54.6	1.4
Integral	100/0	35.3	
	80/20	46.2	
	60/40	55.4	
	50/50	45.5	
	40/60	56.5	
	20/80	58.6	
	0/100	57.4	

Table 2에서 보는 바와 같이 미분법에 의한 활성화에너지는 23~72Kcal/mol로 폐PS의 함량에 따라 대체로 증가하는 경향을 나타내지만, 이 중 제지슬릿지/폐PS의 중량비 20/80에서 72Kcal/mol로써 슬릿지와 폐플라스틱의 활성화에너지의 가성성에 비하여 상당히 높은 에너지값을 나타내었다.

적분법은 활성화에너지가 35~58Kcal/mol로 미분법에 비하여 유사한 값을 나타내고 있으며, 이 중에도 제지슬릿지/폐PS의 혼합비 20/80이 58.6 Kcal/mol로 높은 활성화에너지 값을 나타내었다. 또한, 이 값은 최대 초기분해온도와는 무관한 것으로 나타났다.

결론

제지 슬릿지와 폐PS 수지의 함량을 100/0~0/100으로 변화시킨 각 시료를 가열속도 4~20℃/min, 질소유량 30ml/min에서 열분해시켜 열분해속도를 구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열중량법중 미분법에 의한 활성화에너지는 제지슬릿지/폐PS가 23~72kcal/mol, 적분법은 sludge/PS가 35~58Kcal/mol이며, 이 중 제지슬릿지/폐PS의 중량비 20/80에서 가장 높은 활성화에너지 값을 얻을 수 있었다.

