

제지슬러지와 PS수지 혼합물의 열분해에 관한 연구

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. 재이용이 불가능한 폐기물은 대부분 일반 쓰레기처럼 소각 또는 매립이 되지만, 단순한 매립은 지구 환경보호 차원에서 억제되므로 최근 열분해 처리기술을 이용한 탱크형, 관형 및 유동충형의 화학반응장치로 폐기물을 가열처리시켜 발생열량을 산업적으로 이용해서 폐기물의 재활용과 아울러 감용화에 기여하고 있다.¹⁾

현재 국내 약 130여개의 제지공장에서 배출되는 제지슬러지는 년간 60만톤 이상이며, 그 성분은 주로 섬유질이고 건조시 발열량이 높아 에너지로서의 잠재가치가 매우 높다²⁾. 최근 폐기물의 효율적인 이용이라는 가치에서 슬러지의 재이용에 대한 연구가 활발히 진행중이다. Kimura³⁾는 슬러지에 포함되어 있는 가연성 물질의 소각처리에 대해 연구하였으며, Masaharu와 Kenzo⁴⁾ 등은 슬러지의 연료적 가치를 높이는 방법으로 미분탄을 첨가하여 탈수 한 후 건조해서 사용할 경우 슬러지에 대한 미분탄의 첨가율은 200%정도가 가장 적당하다고 보고하였다.

본 연구는 플라스틱의 폭발적 연소를 방지하기 위해 발열량이 큰 PS수지에 제지슬러지를 혼합시킨 각 시료에 대하여 먼저, 열중량법으로 일정한 유량의 질소기류하에서 가열속도와 분해온도를 변화시켜 얻은 열중량곡선으로부터 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, 제지슬러지와 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 제지슬러지/폐ABS의 조성비에 따라 5,200~10,120cal/g이며, 이 중 제지슬러지/폐ABS의 중량비 20/80에서 가장 높은 발열량이 얻어졌다.
3. 열중량법으로 구한 분해반응속도 특성값을 이용한 이론 열중량곡선식과 실제열중량곡선식은 거의 일치되었다.

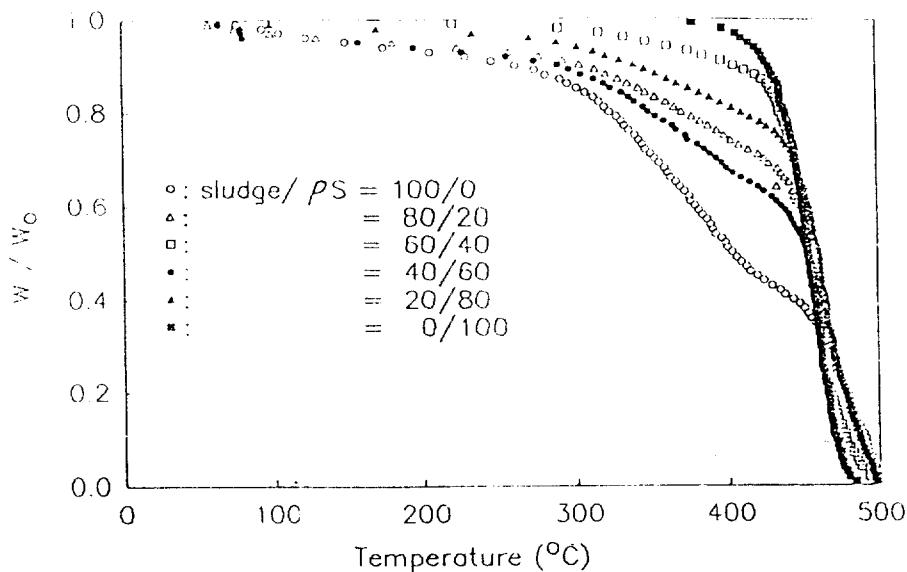


Fig.1 Variation of TG curves of weight ratio of sludge/PS degraded in the stream of nitrogen gas at the heating rate of 20°C/min

참고문헌

1. 이동수, “가연성 산업폐기물의 연료특성에 관한연구”, 한양대학교 석사학위 논문, 1987
2. 이승무 등, “폐기물의 재생연료화기술개발 및 환경오염방지대책에 관한 연구(I)”, 국립 환경연구원보, 제9권, 1987
3. Kimura Tadae, "JAPAN KORAI", JUL, 1973
4. Masaharu Uchida 등, “미분탄 이용에 의한 오니의 에너지화”, 공해와 대책, 제19권 10호

표에서 보는 바와 같이 폐플라스틱의 함량증가에 따라 초기분해온도(T_i)는 81.1°C ~ 334.3°C 범위에 있으며, 폐플라스틱의 함량이 감소 할수록 초기분해온도가 점차 낮아짐을 알 수 있다. 그러나 최종분해온도(T_f)는 폐플라스틱의 함량변화에 관계없이 500°C 부근에서 얻어지므로 반응기 설계시 반응기내부의 반응온도를 500°C 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 $n\ln(1-c)$ 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°C/min, 질소유량 30ml/min에서 열분해시켜 열분해속도를 구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 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.

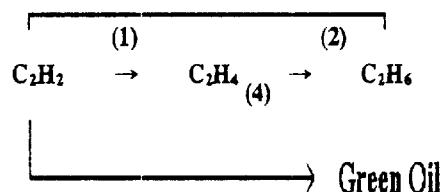
담체로는 표면적이 작은 α -알루미나가 가장 우수하다는 사실을 입증하였다[2]. 그 이유로서 α -알루미나가 산도가 낮고 세공이 커서 폴리머 생성이 억제되기 때문임이 알려졌다.

아세틸렌을 에틸렌으로 수소화 반응시키는 반응식은 다음과 같다.



이때, 아세틸렌의 수소화 반응에 있어 일어날 수 있는 모든 반응들은 다음과 같다.

(3)



에틸렌의 수소화 반응속도는 아세틸렌의 수소화 반응속도보다 10-100배 더 빠르다[3]. 따라서, 아세틸렌과 에틸렌이 서로 경쟁적으로 반응하는 경우에는 에틸렌의 수소화 반응이 절대적으로 우세하게 된다. 그러므로 상용용 촉매에서 일어나는 반응은 표면반응이 속도결정단계가 아니라 흡착차이 속도결정단계임을 알 수 있다.

Pd와 같은 8족 금속에 대한 흡착 특성을 살펴보면, 흡착속도는 아래와 같은 순서이고 탈착속도는 그 역순서이다[4].



따라서 아세틸렌 수소화반응의 선택도(Selectivity)를 좋게 하려면 아세틸렌보다는 흡착 강도가 낮고 에틸렌보다는 흡착강도가 큰 moderator를 넣어주면 되는데 이를 위하여 공업적으로는 일산화탄소가 가장 널리 사용되고 있다.

상용촉매의 반응특성은 Fig.1-a,b에서와 같이 온도가 높을 수록, 그리고 $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ 비가 클수록 전환율은 증가하고 선택도는 감소한다.[5,6] 상용촉매의 비활성화에 대한 CO의 영향은 선택도를 증가시키되 반응활성의 감소는 보다 증가한다. (Fig.2)

새로운 촉매는 기존 상용촉매에 silane(SiH_4)를 CVD시켜서 제조하였다. 그 반응 특성을 상용촉매와 비교하면 전환율은 감소하나 선택도가 크게 증가하여 같은 전환율에서 월등한 선택도를 보이고 있다. (Fig.3-a,b,c) Fig.4는 CVD양에 따른 촉매의 성능을 수율로 나타낸 것이다. 여기서 CVD양은 필스 주입 회수를 나타내는데 1회 주입량은 0.1cc이다. 그럼에서 CVD양에 따라 최적치가 존재함을 알 수 있다.

3. 결론

상용촉매의 활성은 온도와 $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ 비가 증가할 수록 증가하지만 아세틸렌 수소화 반응의 선택도는 감소한다. 그리고 CO가 첨가되면 반응활성은 감소하지만 선택도가 증가한다.

새촉매는 Si가 촉매독으로 작용하여 반응활성이 감소하지만 선택도가 크게 증가한다. 그 결과 같은 전환율에서 월등한 선택도를 보인다. 그리고 온도가 높을 수록 상용촉매보다 좋은 성능을 나타낸다.