

고압 열중량 분석기에 의한 폐유의 열분해 특성 연구

이계봉, 구재희, 윤용승
고등기술연구원, 플랜트 엔지니어링 센터

A Study on the Pyrolysis Characteristic of Waste Oil by High Pressure Thermogravimetry

Kyaebong Lee, Jaehoi Gu, Younseung Yun
Institute for Advanced Engineering, Plant Engineering Center

1. 서론

매년 유류의 사용량이 급속하게 증가하고 있으며 이에 따라 폐유의 발생량도 증가하고 있다. 국내 폐유의 발생량은 1995년도에 연간 160,000톤 발생하였으나 1999년도에는 연간 415,000톤이 발생하여 4년간 2.6배에 달하고 있다[1].

이러한 폐유를 적절한 재처리 과정 없이 연료용으로 사용하거나 무단 방류할 경우 심각한 환경오염을 초래하게 된다. 폐유의 재활용량이 증가하고는 있으나 재활용율은 1999년 현재까지 50%정도로 이루어지고 있는 실정이다[1]. 국내의 폐유 재활용 기술로는 대부분 화학약품처리, 원심분리 및 이온정제를 이용하여 단순 분리하는 수준에 머물러 있으며[2], 최근에 감압증류 및 열분해를 이용하여 폐유로부터 에너지를 회수하기 위한 연구가 진행되고 있다[3-4]. 감압증류는 외국기술을 도입적용하여 운전하고 있는 사례가 다소 있으나, 기술개발의 부족으로 열분해에 의한 적용기술은 극히 희박하므로 이에 대한 연구개발이 보다 필요하다.

열분해 과정시 전환율에 대한 속도식은 중요한 인자이며 이는 Arrhenius 속도식을 이용한 방법인 Freeman-Carroll법, Flynn-Wall법, Friedman법, Ozawa법, Coats-Redfern법, Approximate DAE(Distributed Activation Energy)법 등을 이용하고 있다[4-6]. Freeman-Carroll법, Flynn-Wall법, Coats-Redfern법 등은 가열속도에 따라 활성화에너지의 값에 많은 차이를 보이고 있어 여러 가열속도로부터의 열분해 실험결과를 이용한 Friedman법 및 Ozawa법 등을 이용하는 것이 효율적이다[5]. 또한 가열속도를 이용하는 방법중 Friedman법은 n 차 반응을 가정할 때 사용되고, DAE법은 1차 반응을 가정할 때 적용된다.

따라서 본 연구에서는 Friedman법을 적용하여 폐유를 Opsig, 74psig, 150psig의 반응압력에서 승온속도를 변화시켜 얻은 열중량 곡선으로부터 활성화에너지를 도출하고 또한 열분해 생성가스의 종류를 규명하고자 설비를 구축하였고, 그 예비 시험 결과를 논의하였다.

2. 실험

시료

본 연구에서 사용된 시료는 세차장, 공장등에서 발생하는 폐유를 직접 수거하여 정제하여 사용되는 폐유로서 그 특성을 알아보기 위하여 공업분석과 원소분석을 하였다. Table 1

에서 보는 바와 같이 수분 함량이 2.43%, 회분 함량이 0.40%로, 대부분 휘발성 물질과 고정 탄소분으로 이루어진 것을 알 수 있고, 황성분은 0.12%을 함유하고 있는 폐유이다.

실험방법

폐유의 운전 압력에 따른 열분해 특성을 알아보기 위하여 반응기 내부를 일정 압력까지 올린 후 온도의 증가에 따른 질량 감소 실험을 하였으며, 이에 사용된 고압 열중량 분석기의 구성도 및 열분해 실험 조건은 Fig. 1과 Table 2에 정리하였다. Fig 1의 고압 열중량 분석기의 시스템 구성도를 보면 재질이 Quartz로 된 Crucible에 시료를 넣고, Back pressure regulator로 반응기의 압력을 0psig, 74psig, 150psig으로 유지한 다음, 승온 속도를 5, 10, 20℃/min으로 변화시켜 상온에서 900℃까지 승온시키면서 질량 감소를 보았다. 그리고 폐유의 열분해 특성을 조사하고자 사용된 Reaction 가스는 He을 사용하였는데, 이는 열분해 반응에 의해 생성된 가스를 Micro GC로 분석하기 위하여 사용하였다. Balance purge 및 Furnace 가스 또한 GC 분석에 영향을 미치지 않도록 He을 사용하였으며, 가스의 유량은 Reaction, Purge, Furnace 가스 각각 100, 150, 100ml/min으로 유입시켰다.

폐유의 열분해 반응에서 생성된 가스를 측정하기 위해서는 고압 열중량 분석기의 Back pressure regulator 후단에서 가스 라인을 뽑아 On-line으로 Micro GC(MTI사)로 연결하여 4분 마다 가스 분석을 하였는데, 이때 사용한 칼럼은 4m PoraPlot U이고, 칼럼 온도는 40℃ 이고, 압력은 25.07psi에서 분석하였다.

3. 이론

TGA를 이용한 고분자 물질의 열분해 과정에 대한 속도론적 연구는 가열에 의한 시료의 무게 변화를 관찰함으로써 속도 상수들을 손쉽게 구할 수 있다는 간편함뿐만 아니라 물질의 특성 파악 이외에도 가열에 수반되는 여러 현상을 이해하기 위한 수단으로써 널리 이용되어 왔다. TGA에서 얻은 곡선의 모양으로부터 활성화에너지를 구할 수 있는데, 본 연구에서는 폐유의 활성화에너지를 구하기 위하여 Friedman법 및 DAE법을 사용하였다.

Friedman법은 열분해 과정시 전환율의 속도식은 Arrhenius 형태의 n차식을 가정하였을 때 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$d\alpha/dt = A \exp(-E/RT)(1-\alpha)^n \dots\dots\dots(1)$$

여기에서 A: Pre-exponential factor(min⁻¹), E: Apparent activation energy(kJ/mol), n: Apparent order of reaction, R: Gas constant(8.3136J/mol.K), T: Absolute temperature(K), t: Time(min), α: Degree of conversion이다.

(1)식을 다시 정리하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln(d\alpha/dt) = \ln\{A(1-\alpha)^n\} - E/RT \dots\dots\dots(2)$$

(2)식으로부터 일정한 전환율에 대하여 가열속도를 매개 변수로 하여 ln(dα/dt)와 1/T의 관계를 도출하여 기울기로부터 각 전환율에서의 활성화 에너지 값을 구할 수 있다.

또한 1차 반응을 가정한 모델인 DAE법은 적분법을 사용하며 3가지 변수(Activation energy(E), Pre-exponential factor(A), Activation energy distribution(D))의 값이 증가하지 않은 조건에서 이용한다. 이 법은 Maximum rate method를 사용하고 ln(Hr/Tm²)과 1/Tm의 관계를 도출하여 기울기로부터 E값을 구할 수 있다[7,8].

4. 결과 및 고찰

폐유의 열분해 조건에서 가열속도 변화에 따라 운전 압력별 TG 곡선은 Fig 2에서 보는 바와 같다. Fig 2에서 보는 바와 같이 승온속도가 증가함에 따라 분해 시작온도와 분해 중

결온도가 높아짐은 Opsig, 74psig, 150psig에서 모두 볼 수 있다. 이는 가열 속도에 따라 시료에 대한 열적 지연 현상 때문인 것으로 판단된다.

폐유의 열분해 특성을 일정한 전환율에서의 활성화에너지를 구하기 위하여 가열속도 5, 10, 20°C/min에서 Friedman 방법으로 도출된 식(2)로부터 활성화 에너지 값을 구할 수 있다. 각각의 운전 압력과 승온속도에 따라 최대 변화율이 생긴 부분에서 $\ln(dx/dt)$ 와 $1/T_m$ 의 관계는 Fig. 3와 같다. 이때 기울기에 기체 상수를 곱하여 활성화에너지를 구하여 Table 3에 정리하였다. Opsig의 경우에는 82kJ/mol의 활성화 에너지가 필요한 반면에 74psig, 150psig에서는 각각 150, 107kJ/mol의 활성화 에너지가 필요하다. 이렇게 운전 압력에 따라 활성화 에너지가 다른 것은 각각의 운전 압력에서 최대 전환율과 온도가 다르기 때문으로 판단된다.

그리고 1차 반응을 가정한 모델인 DAE법은 Maximum rate method를 사용하여 $\ln(Hr/T_m^2)$ 과 $1/T_m$ 의 관계를 Fig. 4에 도시하여 기울기로부터 활성화 에너지 값을 구하여 Table 3에 또한 정리하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 폐유의 활성화 에너지는 Friedman법으로부터 구한 값과 DAE법으로부터 구한 값은 유사하게 나타남을 보여주고 있다.

폐유의 열분해 과정에서 발생된 가스를 측정하기 위하여 고압 열중량 분석 장치의 Back pressure regulator 후단에서 가스 라인을 뽑아 4분 간격으로 일정량의 가스를 뽑아 Micro GC를 분석하였다. [Fig 5]는 가열속도 10°C/min, 운전압력 Opsig 으로 운전에서 반응온도 682°C에서 발생된 가스를 측정된 결과이므로, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂, C₃H₈ 등의 Hydro Carbon류 가스가 분석되었다. 또한 이들 가스를 정량 분석을 하여 Mass balance를 취하고자 하였으나, 본 실험에서의 가스 측정 위치는 Back pressure regulator 후단에서 측정되었기 때문에 가스의 냉각등으로 가스의 정량 분석에 오차가 많이 발생되었다. 따라서 향후 고압 열중량 분석기에서 발생된 가스 측정은 시료가 위치한 crucible 주위에서 가스를 직접 뽑아 측정하는 시스템을 구축할 예정이다.

5. 결론

폐유를 사용하여 승온속도 및 운전 압력에 따라 열분해를 고압 열중량 분석기로 수행하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 운전 압력 Opsig, 74psig, 150psig에서는 가열속도가 증가함에 따라 분해 시작온도와 분해 종결온도가 높아짐을 볼 수 있는데, 이는 가열 속도에 따라 시료에 대한 열적 지연 현상 때문인 것으로 판단된다

2) 최대 전환율에서 Friedman법으로 구한 활성화 에너지 값은 Opsig 경우에는 82kJ/mol, 74psig 경우에는 150kJ/mol, 그리고 150psig에서는 107kJ/mol으로 다소 차이가 나는데, 이는 운전 압력에 따라 최대 전환율이 다르기 때문으로 판단된다

3) 최대 전환율에서 DAE법으로 구한 활성화 에너지 값은 Opsig 경우에는 98kJ/mol, 74psig 경우에는 161kJ/mol, 그리고 150psig에서는 80kJ/mol으로 Friedman 법과 근사한 값을 보여주고 있다.

4) 폐유의 열분해 발생된 가스는 CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂, C₃H₈ 등의 Hydro Carbon류의 가스를 on-line으로 분석되었다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부 지원 국가지정연구실 사업인 “가연성 폐기물 가스화 용융 공정 기술 개발”과제의 결과의 일부이며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. 환경부, '99 지정폐기물 발생 및 처리현황', 2000
2. 배재흠, '폐윤활유의 재활용', 화학공업과 기술, 12(1), 30, 1994
3. 배재흠, 민병훈, 권선대, '폐윤활유의 재활용 현황과 최신기술', 화학공업과 기술, 16(1), 30, 1998
4. 김승수, 윤왕래, 김성현, '폐윤활유의 열분해 반응 특성 연구', 한국폐기물학회지, 15(6), 685, 1998
5. 정준석외, "TGA를 이용한 SBR 열분해의 속도론적 해석", 한국폐기물학회지, 15(7) 15(7), 799, 1998
6. 김태석외, "TGA를 이용한 폴리프로필렌 열분해의 속도론적 해석", 한국폐기물학회지 16(2), 115, 1999
7. Anthony,D.B.; Howard,J.B., AIChE J, 22(4), 625, 1976
8. Kissinger, H.E., Anal. Chem. 29(11), 1702, 1957

Table 1. Characteristics of waste oil

	Proximate Analysis(as-received)				Ultimate Analysis(as-received)					
	MW(%)	VM(%)	Ash(%)	F-C(%)	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)	O(%)	Ash(%)
Waste oil	2.43	96.96	0.40	0.21	82.87	12.61	0.22	0.12	3.77	0.41

Table 2. Experimental condition in high pressure TGA system

Heating rate	5°C/min	10°C/min	20°C/min
Operation pressure	Opsig, 74psig, 150psig		
Flow rate	- Purge Gas(He,150ml/min) - Furnace Gas(He,100ml/min) - Reaction Gas(He,100ml/min)		

Table 3. Variation of activation energy with operation pressure at different heating rate

Heating rate (°C/min)	0psig			74psig			150psig		
	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Tmax(°C)	344	363	387	408	430	438	414	439	478
Conversion rate (%)	58.13	58.41	58.26	69.40	69.44	60.95	72.20	71.91	71.84
E(kJ/mol) ¹⁾	82			150			107		
E(kJ/mol) ²⁾	98			161			80		

note : ¹⁾ Application of Friedman method

²⁾ Application of DAE method

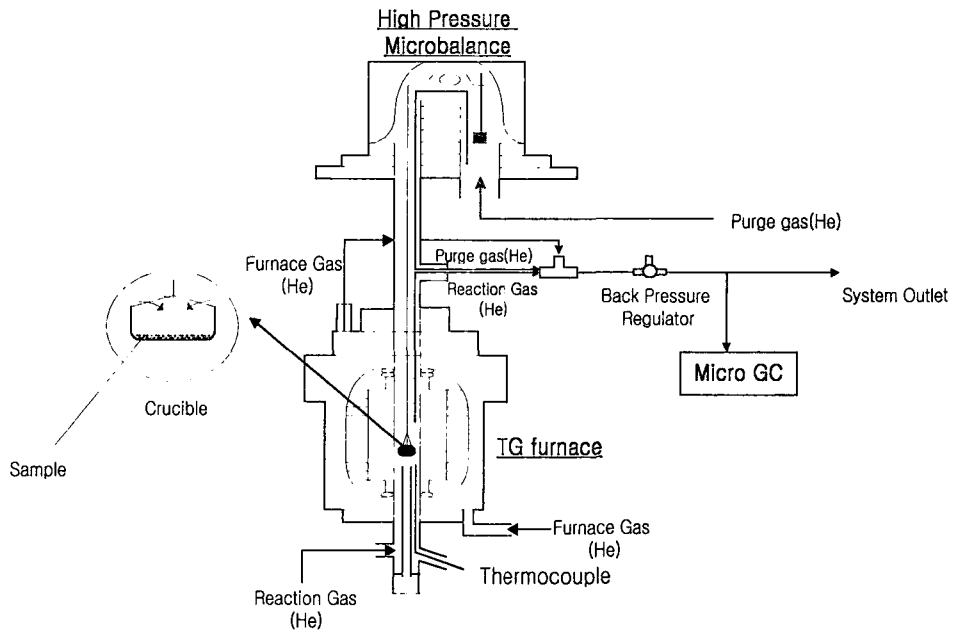


Fig. 1. Schematic diagram of high pressure TGA system

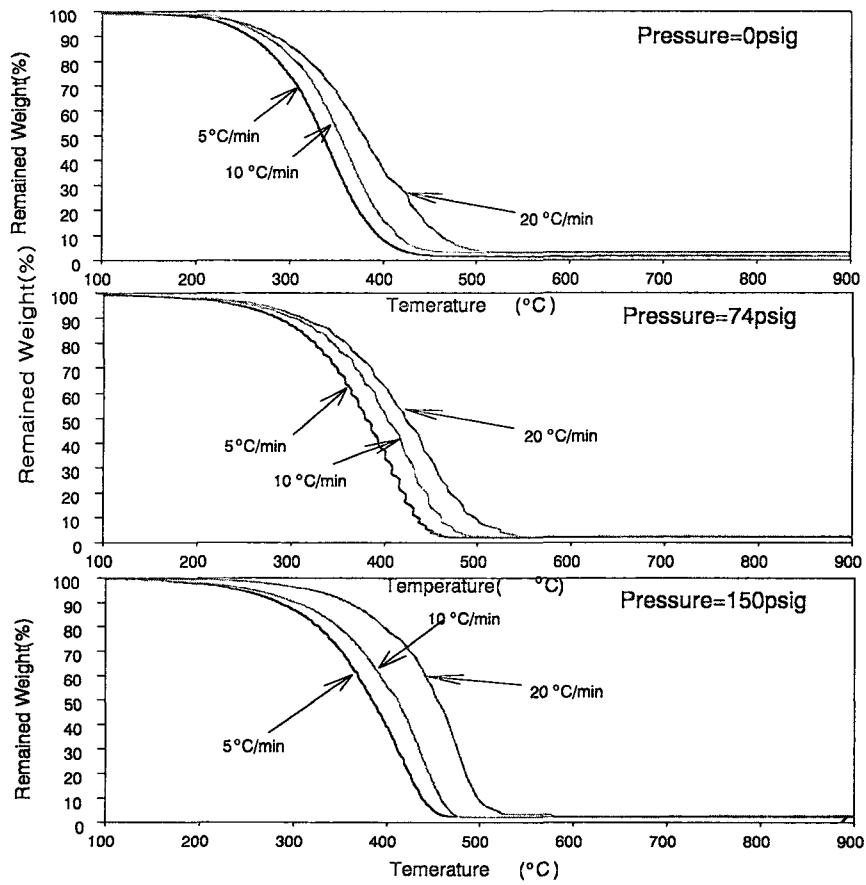


Fig. 2. TG curves with operation pressure at different heating rate

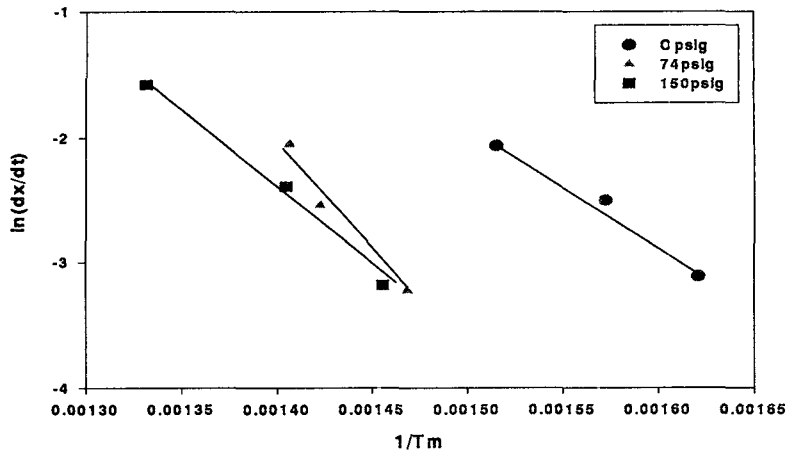


Fig. 3. Application of Friedman method to experimental data

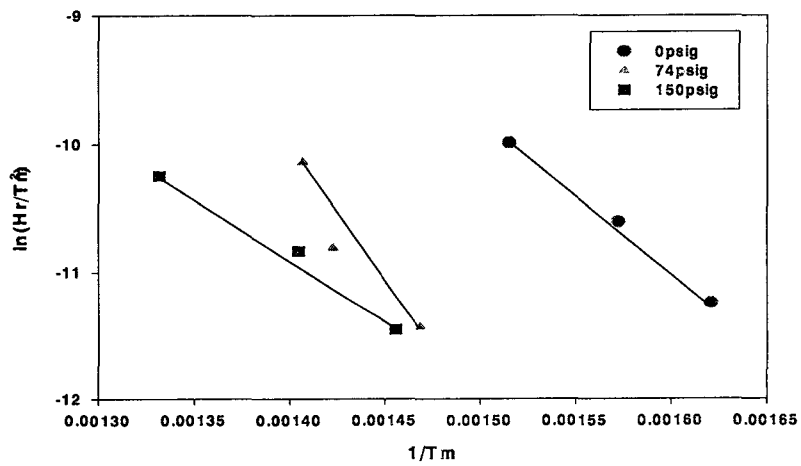


Fig. 4. Application of DAE method to experimental data

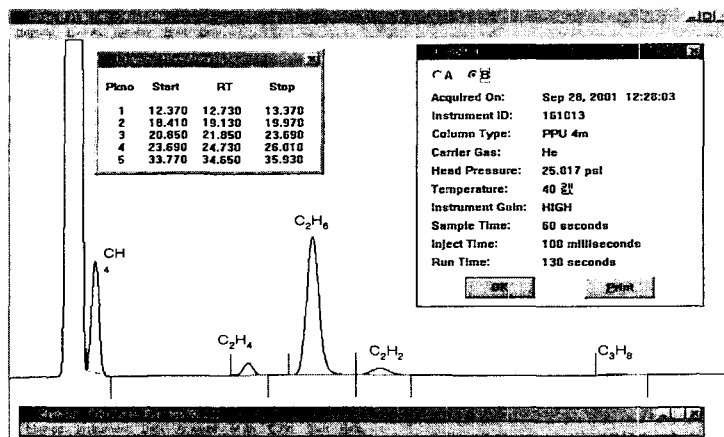


Fig. 5. GC peaks of the pyrolyzed gas from TGA system(682 $^{\circ}C$, 0psig, 10 $^{\circ}C$ /min)