

열분해 및 산화조건에서 MSW의 물질전환특성 연구

변경희 · 이용진 · 윤균덕 · 동종인

서울시립대학교 환경공학부

(2000년 3월 23일 접수, 2000년 9월 5일 채택)

Conversion Characteristics of MSW at Various Pyrolytic and Oxidative Conditions

Kyong-Hee Byen · Yong-Jin Lee · Kyoon-Duk Yoon · Jong-In Dong

Department of Environmental Engineering, University of Seoul

ABSTRACT

Thermal gravimetric change characteristics and gas phase product - CO, NO, NO₂, VOCs - generated in the process of pyrolysis and oxidation, were investigated with variation of process parameters including furnace reactor temperature both in pyrolytic and oxidative conditions. For the thermal gravimetric change characteristics, paper and wood were mainly decomposed at lower temperatures and they had similar thermal gravimetric change trend due to their similar compositions; plastics were mainly decomposed at higher temperatures; in the case of textile, natural compounds were decomposed at lower temperatures and synthetic compounds at relatively higher temperatures; food was decomposed in the wide range of temperatures possibly due to their different kinds of components. For the analysis results of gas phase product, the concentrations of NO, NO₂ were detected at higher level at the oxidative conditions than at the pyrolytic conditions except that of CO, which is due to complete combustion with sufficient oxygen at the oxidative condition; food gave off CO, NO, NO₂ more than the other wastes. VOCs were emitted more at the pyrolytic conditions than at the oxidative conditions.

Key Words : Waste, Thermal Gravimetric Analysis, Pyrolysis, Oxidation

요 약 문

생활폐기물의 각 성분물질에 대하여 반응기의 온도, 운반가스 조성에 따른 열분해, 산화조건에서 열중량 특성 분석과 가스상 생성물(CO, NO, NO₂, VOCs)을 분석했다. 열중량 특성 분석에서 종이류와 나무류는 주로 낮은 온도에서 분해되었고, 이 두 종류의 비슷한 성분으로 인해 비슷한 분해 특성을 보였다. 플라스틱은 주로 높은 온도에서 분해되었다. 섬유류의 경우, 천연 섬유는 낮은 온도에서 분해되고 합성섬유는 높은 온도에서 분해되었다. 음식물류는 복잡한 종류의 성분이 섞여 있어 넓은 범위의 온도구간에서 분해되었다. 가스생성물 분석결과 CO를 제외한 NO, NO₂는 열분해조건보다 산화조건에서 더 높은 농도를 보였다. 이는 산화조건의 충분한 산소의 영향으로 판단된다. 또, 음식물류는 다른 폐기물 성분보다 더 높은 CO, NO, NO₂의 농도를 보였다. VOCs는 산화조건보다 열분해조건에서 더 많이 배출되었다.

주제어 : 폐기물, 열중량분석, 열분해, 산화

1. 서 론

인구의 대도시 집중현상이 나타나면서 여러 가지 문제들이 발생하고 있으나, 그 중에서 가장 심각한 것은 폐기물 발생량의 증가 문제이다. 이제까지 폐기물 처리는 매립에 의존하였으나 최근 매립지 확보가 어려워지고, 지반침하, 침출수, 넓은 지역에 걸친 유해가스 배출 등의 환경적 문제가 있어, 폐기물처리 다변화의 필요성이 커지고 있다. 따라서 감량화의 효과가 뛰어나고 폐기물을 열처리하여 에너지를 회수할 수 있는 소각/열분해 처리의 필요성이 대두되어 정부는 2001년까지 전국 폐기물 발생량의 약 20%를 소각 처리할 목표를 가지고 있다.

그러나, 아직 국내 폐기물의 열적특성 기초연구가 부족하여, 소각공정은 설계 및 운전시에 유해오염물질의 배출 등 문제점을 내포하고 있고, 폐기물 열분해 공정은 아직 걸음마 단계이다.

폐기물은 일반적으로 사용되고 있는 연료에 비해 발열량이 낮고 수분함량이 높으며 가연성분인 탄소, 수소의 함량이 낮고 불연분의 함량이 높다. 또한 여러 성분이 혼합되어 있고 크기가 다양하기 때문에 균질성과 혼합성이 불량하여 적정 연소/열분해조건을 충족시키기가 어렵다.

그동안 국내의 몇몇 연구기관에서 성분별로 열적 분해 특성을 파악하는 실험을 하였는데 그 대상시료가 모사된 단일 폐기물이고 직접 쓰레기를 대상으로

한 것이 아니었다.^{1~4)} 본 연구에서는 실제 쓰레기를 대상으로 조성별로 분류하여 기초 분석 실험을 하고 열분해 및 산화조건에서 열중량 분석 실험을 하여 열적 분해 특성을 알아보았다. 그리고 그 때 발생하는 휘발성 유기화합물을 포함한 가스상 생성물질의 특성을 파악하고자 하였다.

2. 이론적 배경

고형폐기물의 열중량 분석법은 여러 성분이 혼합된 고형폐기물을 단일물질인 것처럼 가정하여 거시적 규모에서의 고형폐기물 반응속도를 구하는 방법이다. 이런 방법으로 구해진 반응속도는 시간과 온도에 따른 고형폐기물의 감량분, 활성화 에너지, 반응차수, 빈도상수를 알 수 있게 하여, 소각/열분해 조건에서 고형폐기물의 반응에 필요한 최저 에너지, 폐기물의 체류시간을 계산할 수 있도록 해준다.

일반적으로 열중량 분석방법을 통한 반응속도식은 다음과 같이 유도된다.

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_1} \quad (1)$$

여기서 X : 시료의 전환율

W_0 : 시료의 초기 무게 (g)

W_1 : 시료의 최종 무게 (g)

W : 시료무게 (g)

그리고, 반응속도식은 일반적으로 다음과 같이 표
시된다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^n \quad (2)$$

여기서, k : 반응속도 상수

n : 반응차수

t : 반응시간

반응속도 상수 k 는 다음의 Arrhenius식으로 표
현할 수 있다.

$$k = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (3)$$

여기서, A : 빈도인자(preexponential factor
or frequency factor)

E : 활성화 에너지(cal/mol)

R : 이상기체상수(1.9872 cal/mol K)

T : 절대온도(K)

따라서, (2), (3)식을 결합하면 다음과 같은 식이
얻어진다.

$$\frac{dX}{dt} = A(1-X)^n \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (4)$$

그리고, 온도 T 는 시간의 함수로 설정하여 열적
분해 실험을 할 수 있다.

$$T = f(t) \quad (5)$$

따라서, 위 (4)식의 파라메타 A , E , n 값을 알
수 있으면 시간에 따른 전환율을 알 수 있게 된다.

일반적으로 위의 파라메타를 구하는 방법은 실험
을 통해 얻은 데이터를 회귀분석(regression)하여
구하는데, 크게 미분적 해석법, 적분적 해석법이 있
고, 미분적 해석법에는 Kissinger method, Fried-
man method, Freeman-Carroll method 등이 있
고, 적분적 해석법에는 Coats-Redfern method 등
이 있다. 또, 복합반응속도 모델은 반응이 시간에 따

라 순차적으로 발생한다는 다단계 반응과 반응이 같
은 시간에 겹쳐진다는 중복반응으로 나누어진다.⁵⁻⁸⁾

그러나, 위의 방법들은 등온이거나, 승온속도가
일정할 때 선형화하여 구하는 방법이고, 본 연구에
서는 온도이력이 시간에 따라서 일정한 상수가 아니
므로 비선형 식 (4)를 전체적으로 회귀분석(regres-
sion) 하였다.

3. 실험방법

3.1. 시료채취

생활폐기물 소각시설로 반입되는 임의의 쓰레기
차량을 선정하여, 쓰레기를 반입대에 하적시킨 후
원추4분법을 이용하여 시료를 채취하였다.

3.2. 시료 특성분석

채취한 시료는 종이류, 음식물류, 섬유류(가죽포
함), 플라스틱류(고무포함), 목재류, 기타 등 6개 항
목으로 분류하여 각각 전자식 저울로 무게를 측정하
여 물리적 조성을 파악하였다.

또, 분류된 시료는 90℃를 유지하는 건조기에서 3
일간 건조하여 향량한 후, 건조 전후의 무게를 측정
하여 수분을 측정하였다. 건조가 끝난 시료는 파쇄
한 후 전기로를 이용하여 650℃에서 50분간 태워
회분을 측정하고 총량에서 수분량을 뺀 것에 건기준
가연분율을 곱하여 총량으로 나누어 가연분율 산정
하였다.

원소분석의 분석대상 시료는 파쇄기로 파쇄하여
건조시킨 쓰레기로 하였다. 분석항목은 탄소(C), 수
소(H), 산소(O), 질소(N), 황(S), 염소(Cl) 등 6개
항목으로서 탄소, 수소, 질소, 황은 원소분석기(EA
1108, FISON'S Instrumentals, ITALY)를 이용
하였고, 염소는 ASTM D2361-85에 의해 분석하였
다. 산소는 전체조성에서 탄소, 수소, 질소, 황, 염
소의 부분을 뺀 나머지로 계산하였다.

발열량은 각 항목의 건조시료를 대상으로 열량계
(Parr, Model 1261 EA, U.S.A.)를 이용하여 측정
하였으며, 측정된 발열량은 건기준 고위발열량이다.

3.3. 열중량분석 실험

열적 특성 실험은 각 항목의 파쇄된 건조시료와 물리적 조성비율에 따라서 혼합한 건조시료를 대상으로 Fig. 1과 같은 열중량분석계(TGA 2050)를 이용하여 온도변화에 따른 중량감소를 측정하였다.

열중량분석 실험은 건조폐기물을 대상으로 열분해와 산화조건의 2가지 경우에 대해서 실험하였다. 다음 Table 1은 각 열적조건에 따른 운반가스와 온도이력을 나타내었다. 그리고 열분해와 산화조건에서 나오는 배기가스를 5 L 용량의 테들러백(Tedlar bag)과 흡착튜브에 포집하여 가스분석을 하였다.

3.4. 배가스 측정

테들러백에 포집된 가스를 충분히 혼합되도록 한 후 CO는 Combustion Analyzer(ECOM-APLUS, ECOM AMERICA LTD.)를 이용하여 측정하였고, NO₂, NO는 환경대기측정기(Dasibi environmental corp. MODEL 2108, 4108)를 이용하여 분석하였다.

3.5. VOCs 분석

VOCs의 정성 및 정량분석을 위하여 흡착제를 채운 유리관 흡착튜브에 시료를 포집하여 캡으로 밀봉하였다. 시료 분석시 TDU(Aerotrap-Tekmar 6000)를 사용하여 시료를 탈착시킨 후 GC-MS로 직접 유입되도록 하여 분석하였다.

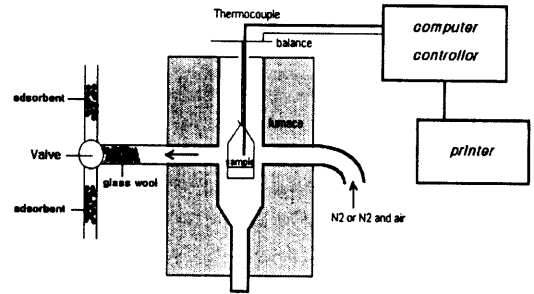


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus utilizing TGA and sample collection system.

대상물질은 우선 시료별로 정성분석을 하여 모든 시료에서 공통적으로 많이 검출되고, 유기오염물질로서의 역할과 컬럼 등 분석여건 등을 고려하여, 우선적으로 탄소수가 4~6인 물질을 선택하여 분석하였고, 추후 연구에서는 메탄 등 탄소수가 1~3인 물질을 대상으로 분석할 계획이다.

흡착튜브(18.0cm×0.4cm I.D.)는 흡착제 Carbosieve S-III (60/80 mesh) 233mg과 Carbotrap (20/40 mesh) 180mg을 튜브에 채운 후 실란처리된 유리섬유를 가장자리 양끝에 막아 흡착튜브의 충전조건을 일정하게 하고 먼지를 제거할 수 있도록 하였다. 그 다음 약 50분 동안 헬륨(He) 가스를 7 mL/min 정도 흘려주며 튜브 컨디셔너(Tube conditioner : Dynatherm Analytical Instruments Inc.)에서 가열하면서 컨디셔닝한 후 냉장 보관하였다.

채취한 VOCs 시료는 열탈착 후 GC-MS를 이용하여 분석하였으며 본 연구에서 열탈착기구는 Aerotrap(Tekmar AEROTrap 6000)과 CryoFocusing

Table 1. Carrier gas and temperature conditions for pyrolytic and oxidative experiments

Condition	Pyrolysis	Oxidation
Gas	90 cc N ₂ /min	80cc N ₂ /min + 10cc air/min
Temperature mode	1. equilibrate at 50°C 2. ramp 20°C/min to 100°C 3. isothermal for 5min 4. ramp 20°C/min to 1,000°C 5. isothermal for 1min	1. equilibrate at 80°C 2. ramp 50°C/min to 100°C 3. isothermal for 1min 4. ramp 50°C/min to 300°C 5. isothermal for 7min 6. ramp 50°C/min to 1,000°C 7. isothermal for 10min 8. jump to 800°C 9. isothermal for 15min

Table 2. Conditions of temperature change utilizing aerotrap and cryofocusing module

Item	Condition	Item	Condition
line temp.	250℃	valve temp.	230℃
MCS line temp.	200℃	trap standby	35℃
sample standby	33℃	trap cooldown	-55℃
sample sweep	pre-cool	sample sweep time	0.00
sample desorb time	8.00min	sample desorb	280℃
MCS desorb temp.	50℃	GC start	DesEnd
cryofocus	on	GC cycle time	45.00min
cryo standby	200℃	cryofocus temp.	-55℃
inject time	2.00min	cryo inject temp.	250℃
desorb preheat	220℃	trap desorb time	3.00min
trap desorb temp.	240℃	sample bake	250℃
trap bake time	3.00min	trap bake temp.	250℃
MCS bake temp.	340℃		

Table 3. Conditions of GC-MS analysis

Item	Condition	
column	DB-1, 60mm×0.32mm	
carrier gas	He (5 nine degree) 2.4psi	
He purge flow	1mL/min	
carrier flow	1mL/min	
inlet temp.	200℃	
detector temp.	250℃	
temp. programming	initial temp.	40℃(2min)
	temp. programming rate	270℃(7℃/min)
mass range	30~425 m/z	

데 예비 실험결과로 분석대상물질의 농도범위 내에 검량선이 들고 상관계수값이 0.9 이상이 되도록 하였다. 이 때의 GC-MS 분석조건은 Table 3과 같다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 시료의 특성분석 결과

대상시료의 특성 실험 결과는 Table 4에 나타내었다. 물리적 조성은 종이류가 40.0%로 가장 많았고, 다음은 음식물류, 플라스틱류(고무포함), 섬유류(가죽포함), 목재류 순으로 나타났다. 보통 도시 고형폐기물에는 음식물류가 가장 많은데 본 조사결과는 시료채취지역의 특성으로 인하여 종이류가 더 많은 조성을 차지했다.

삼성분에서 수분은 음식물류에서 66.6%로 가장 많았고 섬유류가 21.9%로 가장 적었다. 가연분은 섬유류가 73.5%로 가장 많았고 음식물류가 22.5%로 가장 적었다. 회분은 음식물류가 10.9%로 가장 많았고 섬유류가 4.6%로 가장 적었다. 삼성분 분석결과로 볼 때 음식물류가 수분과 회분이 가장 많아 높은 발열량이 필요한 연소에 적합하지 않은 것으로 판단할 수 있다. 쓰레기의 고위발열량은 플라스틱류가 8360.3kcal/kg으로 가장 높고 음식물류의 발열량이 가장 낮았다.

Module을 사용한 극저온 분석법을 이용하였는데 Focusing은 저분자량 VOCs에서 분해능이 떨어지는 것을 보완하기 위한 것이다.⁹⁾ Table 2에는 극저온 분석 조건을 나타내었다.

시료의 정성분석은 기체상 표준물질(Supelco, Aromatic mix, TO-mix)을 사용하였는데 표준물질의 경우 PC에 내장되어 있는 library searching을 통하여 어떤 물질인지 확인하였고, 확인된 물질에 대한 정량분석은 표준물질을 시료와 마찬가지로 흡착제에 흡착시킨 후 분석하여 검량선을 작성하였는

Table 4. Experimental results of sample properties

Sample	Physical composition (unit : wt.%, wet base)		Three component (Unit : wt.%, wet base)			Elemental analysis (Unit : wt.%, dry base)							Higher calorific value (unit: kcal/kg, dry base)
	Physical fraction	Physical fraction without others	Water component	Combustible component	Noncombustible component	C	H	O	N	S	Cl	ash	
paper	33.4	40.0	39.9	52.2	7.9	39.3	6.6	39.4	TR*	ND**	1.4	13.1	3977.4
plastics (including rubbers)	15.5	18.6	31.2	62.7	6.1	73.8	9.3	ND	TR	ND	8.0	8.9	8360.3
textile (including leathers)	11.2	13.5	21.9	73.5	4.6	65.1	8.3	17.8	0.3	ND	2.6	5.9	5691.1
food	22.0	26.3	66.6	22.5	10.9	24.7	6.3	33.2	1.0	0.3	1.9	32.6	3314.4
wood	1.4	1.6	35.4	58.9	5.7	54.1	6.8	29.8	ND	ND	0.5	8.8	4586.4
others (iron, etc)	16.5												

* TR : Trace, ** ND : Not detectable

원소분석 결과에서 탄소, 수소, 염소분은 플라스틱류가 가장 많은 비율은 차지하고 있고, 산소분은 종이류가, 회분은 음식물류가 가장 많은 비율을 차지하고 있는 것을 알 수 있다. 이는 다른 연구자들의 연구결과¹⁰⁾와도 비슷한 경향을 보인다.

4.2. 열중량분석 실험결과 및 고찰

폐기물이 어떤 성분으로 구성되어 있는가에 따라서 열적감량의 형태와 배가스의 조성이 달라진다. 그러므로 본 실험에서는 도시고형쓰레기의 일반적인 분류항목인 종이류, 플라스틱류, 섬유류, 음식물류, 목재류, 혼합시료를 대상으로 열적감량의 특성과 배가스의 특징을 살펴보았다. 보통 도시고형폐기물의 화학적 조성은 건시료를 기준으로 하였을 때 셀룰로우스(Cellulose) 51%, 헤미셀룰로우스(Hemi-cellulose) 11.9%, 단백질 4.2%, 리그닌(Lignin) 15.2%, 전분 0.5%, 용해성 당분 0.35%, 펙틴 0.3%로 구성되어진다.¹¹⁾

폐기물 소각시설에서 각 조성별 열적분해 특성을 파악하는 것은 적절한 열처리를 하기 위한 기초자료로서 큰 의미가 있기 때문에 쓰레기의 각 조성별 열

적분해 특성을 열분해조건과 산화조건에서 파악하였다.

열분해시의 감량 특성은 주성분의 급격한 감량이 발생한 후에 완만히 지속적으로 감량이 계속되나, 산화시에는 주성분의 감량이 있는 후에 잠시동안 완만한 감량이 발생하고 회분만 남으면 일정한 상태가 유지된다.

4.2.1. 열분해조건 실험

열분해조건시 각 시료의 시간에 따른 온도이력, 감량, 감량속도곡선을 Fig. 2에 나타내었고, 각 성분의 감량 특성을 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 보는 것처럼 음식물인 경우에는 높은 온도 구간에서도 상당량 분해되는 것을 볼 수 있다. 종이류, 목재류는 약 400℃ 이하에서 주 분해가 완료되고, 플라스틱류, 섬유류, 음식물류는 약 400℃ 이상에서도 주 분해가 일어난다. 그리고 열분해조건시 각 성분에 대해, 구별되는 감량구간에서 식 (4)의 파라메타는 Table 6에 나타내었다. 여기서 활성화에너지는 약 10~30 kcal/mol 범위에 있다.

Table 5. Thermal gravimetric decomposition characteristics under pyrolytic condition

Sample	Region	Temp. at change rate peak curve (°C)	Range of temp. at change rate peak curve (°C)	Maximum change rate (mg/min)	Average change rate (mg/min)
paper	I	353.3	220~400	2.08	0.62
	II	473.4	413~500	0.29	0.15
plastics (including rubbers)	I	286.7	250~330	0.17	0.16
	II	500.0	400~510	3.13	1.07
textile (including leathers)	I	370.0	253~393	1.87	1.10
	II	446.7	393~467	2.27	2.04
	III	486.7	467~520	2.00	1.25
food	I	86.7	50~125	0.50	0.34
	II	313.3	125~667	4.97	1.51
	III	786.7	667~850	2.93	1.10
wood	I	386.7	200~400	2.79	1.22
mixed sample	I	356.7	230~387	1.50	0.66
	II	460.0	387~510	0.54	0.37

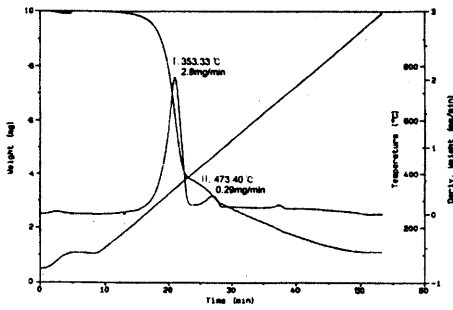
Table 6. Results of parameters in the rate equation with regression under pyrolytic condition

Sample	Region	Frequency factor	Reaction order	Activation energy (kcal/mol)	Correlation coeff.
paper	I	1.789×10^8	0.96	23.97	0.918
	II	4.938×10^2	0.50	10.87	0.467
plastics (including rubbers)	I	1.101×10^3	0.24	9.29	0.920
	II	1.729×10^8	0.42	29.51	0.901
textile (including leathers)	I	2.410×10^6	0.33	19.47	0.963
	II	6.808×10^3	0.23	13.75	0.656
	III	7.621×10^6	0.75	23.55	0.912
food	I	3.301×10^5	1.00	10.10	0.931
	II	2.138×10^4	2.30	12.64	0.913
	III	5.872×10^7	0.72	39.61	0.970
wood	I	8.961×10^6	1.19	20.81	0.892
mixed sample	I	1.245×10^8	0.87	23.30	0.982
	II	1.213×10^8	0.99	27.70	0.953

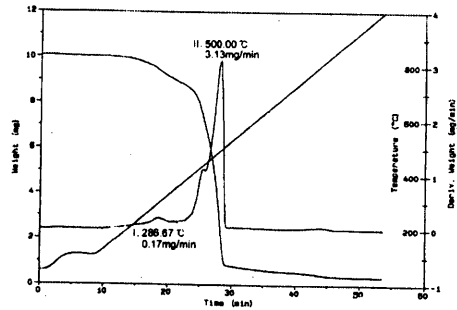
(1) 종이류

종이류의 경우에는 Fig. 2(a)에서 보듯이 감량속도곡선에 2개의 피크가 있다. 각 피크의 최대감량속도에서 온도는 약 353°C, 473°C이고, 각 피크 구간의 온도는 약 220~400°C, 413~500°C이다. 종이는 주로 셀룰로우스, 헤미셀룰로우스, 리그닌 등의 고분자 중합체로 구성되어 있고, 열분해시 100 °C

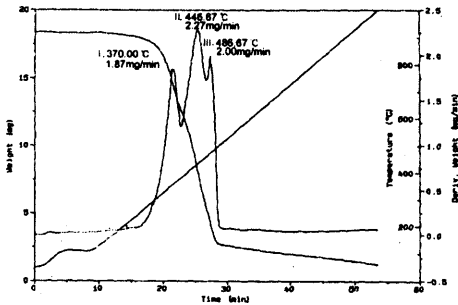
정도에서 휘발성분을 시작으로 열분해가 이루어져 약 220°C에서부터 헤미셀룰로우스의 열분해가 진행되어 약 340°C 부근에서 상당량의 셀룰로우스가 분해된다. 또 리그닌은 낮은 온도에서 높은 온도까지 넓은 온도범위에서 분해되는데 400°C 이상에서도 분해된다.^{12,13)} 따라서 Fig. 2(a)의 첫 번째 피크는 헤미셀룰로우스와 셀룰로우스의 분해로, 두 번째 피



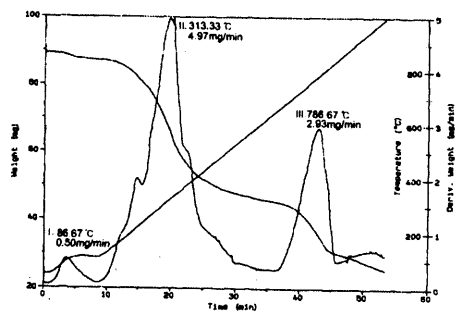
(a) Paper



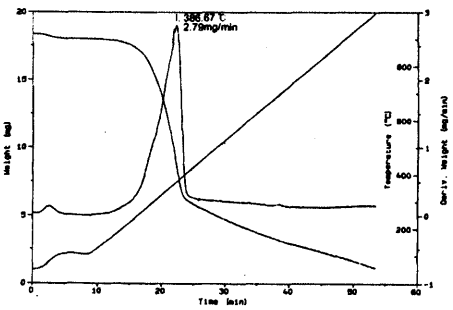
(b) Plastics



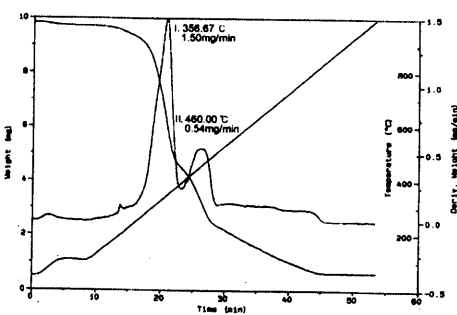
(c) Textile



(d) Food



(e) Wood



(f) Mixed sample

Fig. 2. Thermogravimetric change curve for various municipal waste components under pyrolytic condition.

크는 리그린의 분해로 판단된다.

(2) 플라스틱류

Fig. 2(b)에서 보는 것처럼 플라스틱류를 열분해하면 전반부의 287°C 부근에서 작은 감량이 있고, 그 후 약 500°C에서 큰 감량변화가 있다. 감량속도 곡선의 큰 피크 온도구간은 약 400~510°C이다.

도시고형폐기물내의 혼합 폐플라스틱 성분 비율은 지역적으로 많은 편차를 보이고 있으나, 참고로 한국자원재생공사¹⁴⁾에서 수행한 연구결과에 따르면 폴

리에틸렌(PE) 44.2%, 염화비닐수지(PVC) 14.7%, 폴리프로필렌(PP) 28.0%, ABS수지(ABS) 2.7%, 폴리스틸렌(PS) 10.4%으로 나타나고 있다. 또, 다른 연구자의 실험결과¹⁵⁾를 보면 폴리에틸렌(PE)과 폴리프로필렌(PP)은 약 410~510°C에서 분해가 된다. 따라서 본 연구에서 사용된 폐플라스틱은 대부분 폴리에틸렌(PE)과 폴리프로필렌(PP)으로 추정된다.

(3) 섬유류

섬유류의 경우는 Fig. 2(c)에서 보는 것처럼 감량속도곡선에 3개의 감량 피크가 있다. 섬유는 천연섬유와 합성섬유가 있는데, 천연섬유는 셀룰로우스, 단백질, 리그닌 등으로 구성되어 있고, 합성섬유는 플라스틱과 유사한 성분으로 종류는 폴리염화비닐, 나일론, 폴리염화비닐리덴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같이 다양하다.

Fig. 2(c)에서 감량속도곡선 피크의 온도는 370℃, 447℃, 487℃이고, 온도구간은 253~393℃, 393~467℃, 467~520℃이다. 첫 번째 감량변화 피크의 온도구간은 종이의 헤미셀룰로우스, 셀룰로우스 분해온도와 거의 비슷하고, 세 번째 온도구간은 플라스틱의 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 분해온도와 비슷하다. 그리고 두 번째 온도구간은 그 분해량이 많은 것으로 판단할 때, 리그닌이 포함된 합성섬유의 성분이라 판단된다. 따라서, 첫째 구간의 열적 감량은 천연섬유의 분해이고 두 번째와 세 번째의 열적감량은 합성섬유의 분해로 추정된다.

(4) 음식물류

음식물류의 열분해 경우에는 Fig. 2(d)에서 보듯이 감량속도곡선에 3개의 피크가 있고, 높은 온도에서도 감량이 활발히 일어남을 알 수 있다. 열적감량이 활발히 일어나는 온도는 약 87℃, 313℃, 787℃이다. 그 중에 125~667℃에서 음식물의 주성분이 분해되었고, 이때 분해되는 물질은 음식물의 주성분이라 할 수 있는 탄수화물, 단백질 등으로 추정할 수 있다. 그리고, 높은 온도에서 감량은 음식물의 난분해성 물질들이 분해되는 것이라고 판단된다.

(5) 목재류

목재류는 감량속도곡선에 1개의 피크가 있다. 즉 목재는 열적감량이 일치하는 단일 성분으로 구성되어 있음을 추측할 수 있다. 그리고, 목재의 열적감량곡선이 종이류의 감량곡선의 형태와 유사한데, 그 이유는 목재의 성분이 종이와 마찬가지로 셀룰로우스, 헤미셀룰로우스, 리그닌 등의 고분자중합체로 구성되어 있기 때문이다. Fig. 2(e)에서 보듯이 감량속도곡선 피크의 온도는 약 387℃이고 감량구간 온도는 약 200~400℃이다.

(6) 혼합시료

혼합시료는 Fig. 2(f)에서 보는 것처럼 감량속도곡선에 2개의 피크가 있다. 각 피크의 온도는 약 357℃, 460℃이고 감량 온도구간은 230~387℃, 387~510℃이다. 혼합시료의 물리적 조성을 보면 종이류가 가장 많고 음식물류, 플라스틱류 순이다. 본 실험에서 나타난 종이류, 목재류, 플라스틱류, 합성섬유류의 감량속도분해곡선의 온도구간으로 판단해볼 때, 전단에서는 셀룰로우스, 단백질 등이 분해되고, 후단에서는 합성섬유화합물질이 분해되는 것으로 판단할 수 있다.

4.2.2. 산화조건 실험

산화조건에서 모든 시료의 열적감량 특징은 산화가 거의 완료되는 높은 온도에서 난분해 성질을 갖는 화합물의 분해가 서서히 진행되는 것이다.

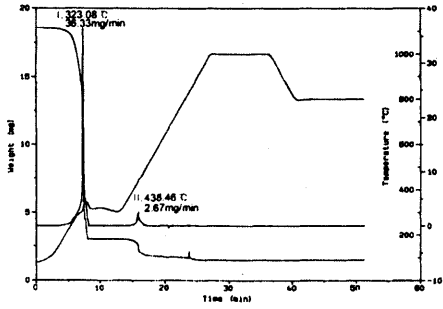
산화조건시 각 시료의 시간에 따른 온도이력, 감량, 감량속도곡선을 Fig. 3에 나타내었고, 각 성분의 감량 특성을 Table 7에 간략히 나타내었다. 이 Table 7에서 보면 열분해조건시와 흡사하게 종이류와 목재류는 400℃ 이하에서 주성분의 분해가 거의 완료되고 플라스틱류, 섬유류, 음식물류는 400℃ 이상에서도 계속 주성분의 분해가 일어남을 알 수 있다. 또 Table 8은 산화조건시에 성분 및 온도구간에서 열적분해속도 식 (4)의 각 파라메타를 보여준다. 활성화에너지는 약 10~47kcal/mol의 범위에 있다.

(1) 종이류

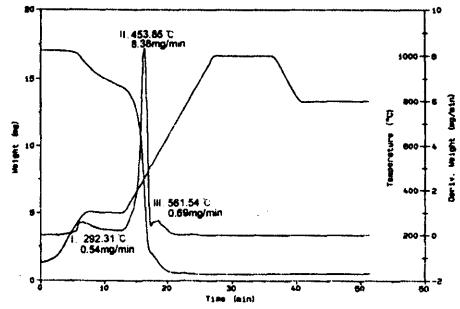
종이류의 산화는 Fig. 3(a)에서 보듯이 감량속도곡선에 주성분의 큰 피크가 있고 후단에 작은 감량속도의 피크가 있다. 각각의 온도는 약 323℃, 438℃이고 온도구간은 225~334℃, 400~478℃이다. 종이의 주성분인 셀룰로우스가 약 323℃에서 거의 모두 분해되고, 고정탄소는 그 이후에 표면연소된다.¹⁶⁾

(2) 플라스틱류

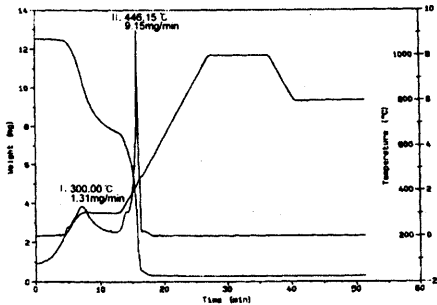
플라스틱류의 산화는 Fig. 3(b)에서와 같이 세 개의 감량속도 피크가 있고, 각각의 최대감량속도 온도는 약 292℃, 454℃, 562℃이고, 온도구간은



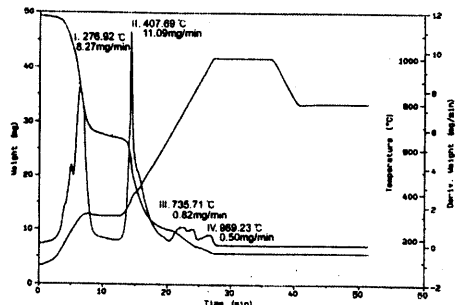
(a) Paper



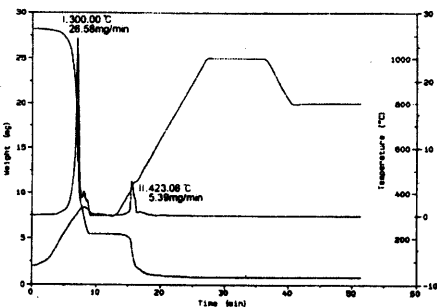
(b) Plastics



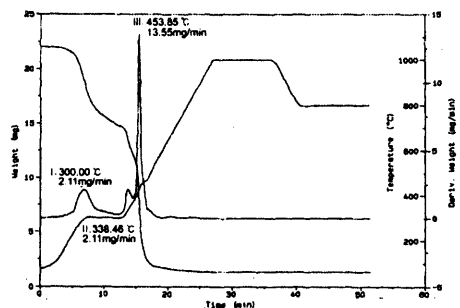
(c) Textile



(d) Food



(e) Wood



(f) Mixed sample

Fig. 3. Thermogravimetric change curve for various municipal waste components under oxidative condition.

250~300°C, 300~515°C, 515~731°C이다. 시료의 주성분이라고 생각되는 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP)은 300~515°C의 온도구간에서 대부분 분해된다.

(3) 섬유류

섬유류의 산화는 Fig. 3(c)과 같이 감량속도곡선에 피크가 약 300°C, 446°C에서 두 개가 있고, 감량 온도구간은 208~300°C, 300~560°C이다. 이 구간의 전반에서는 천연섬유계의 셀룰로우스가, 후반

에서는 합성섬유계의 고분자 중합체가 분해되는 것으로 판단되어진다.

(4) 음식물류

Fig. 3(d)에서 보듯 음식물류의 산화도 열분해시와 마찬가지로 감량속도곡선에 여러 개의 피크가 나타난다. 최대감량속도의 온도는 각각 277°C, 408°C, 734°C, 969°C이고, 각각의 감량속도 피크의 온도 구간은 92~300°C, 300~650°C, 650~850°C, 850~1000°C이다.

Table 7. Thermal gravimetric decomposition characteristics under oxidative condition

Sample	Region	Temp. at change rate peak curve (°C)	Range of temp. at change rate peak curve (°C)	Maximum change rate (mg/min)	Average change rate (mg/min)
paper	I	323.1	225~334	36.33	3.75
	II	438.5	400~478	2.67	0.42
plastics (including rubbers)	I	292.3	250~300	0.54	0.33
	II	453.9	300~515	8.38	2.57
	III	561.5	515~731	0.69	0.34
textile (including leathers)	I	300.0	208~300	1.31	0.48
	II	446.2	300~560	9.15	1.23
food	I	276.9	92~300	8.27	1.81
	II	407.7	300~650	11.09	2.33
	III	735.7	650~850	0.82	0.67
	IV	969.2	850~1000	0.50	0.34
wood	I	300.0	190~330	26.58	4.09
	II	423.1	390~520	5.39	1.46
mixed sample	I	300.0	190~300	2.11	1.38
	II	338.5	300~370	2.11	1.56
	III	453.9	370~520	13.55	2.97

Table 8. Results of parameters in the rate equation with regression under oxidative condition

Sample	Region	Frequency factor	Reaction order	Activation energy (kcal/mol)	Correlation coeff.
paper	I	1.929×10^8	0.42	22.40	0.259
	II	2.096×10^8	1.26	27.02	0.275
plastics (including rubbers)	I	2.803×10^2	0.54	8.01	0.695
	II	2.715×10^8	0.69	27.85	0.964
	III	9.349×10^4	1.14	19.42	0.987
textile (including leathers)	I	4.055×10^4	0.74	13.15	0.978
	II	2.319×10^8	0.89	26.23	0.633
food	I	2.538×10^4	0.90	11.63	0.949
	II	1.702×10^8	2.71	24.45	0.812
	III	5.039×10^2	0.59	14.82	0.791
	IV	2.213×10^8	0.67	47.29	0.977
wood	I	2.965×10^8	0.53	22.30	0.736
	II	3.964×10^8	0.45	27.36	0.750
mixed sample	I	4.741×10^5	1.04	15.55	0.972
	II	2.505×10^8	0.50	23.60	0.708
	III	3.005×10^8	1.22	26.60	0.690

(5) 목재류

목재류의 산화는 Fig. 3(e)에서 보듯이 감량속도 곡선에 2개의 피크가 있고 각각의 온도는 약 300°C, 423°C이다. 그리고 열적 감량 피크가 발생하는 온도구간은 190~330°C, 390~520°C이다. 목재류의 감량곡선 형태와 온도는 종이류에서와 매우 비슷하다. 그 이유는 목재류 역시 종이류와 비슷한 성분인 셀룰로우스, 헤미셀룰로우스, 리그닌으로 구성되어 있기 때문이다.

(6) 혼합시료

Fig. 3(f)에서 혼합시료는 감량속도곡선에 여러 개의 피크가 보인다. 각각의 대표적인 온도는 300°C, 339°C, 454°C이고, 온도구간은 190~300°C, 300~370°C, 370~520°C이다. 혼합시료는 339°C 부근에서 셀룰로우스가 분해되고 454°C 부근에서는 합성고분자물질이 분해되는 것으로 판단된다.

게 측정되었다. 열분해조건이기 때문에 산소원이 없어 산화물의 대기오염물질농도가 측정되지 않을 수도 있지만 이 경우는 시료 자체내에 산소원이 있기 때문에 발생한 것으로 판단할 수 있다. 음식물류에서 CO 농도가 높게 나타난 것은 원소분석치로 판단할 때 탄소원과 수소원이 낮고 산소원이 상대적으로 많은 원소분석결과에서 그 이유를 찾아볼 수 있다. NO 농도가 섬유류에서 가장 높은 것은 섬유류의 발열량이 높고 산소원이 있는 것으로 판단할 수 있고, 플라스틱류는 발열량이 가장 높지만 산소원이 부족하여 CO 및 NO가 가장 적게 배출되는 것으로 판단할 수 있다.

(2) 산화조건

산화조건의 실험결과는 열분해조건의 실험결과와 양상이 비슷하고 단지 전반적으로 배출농도 자체가 높아졌다. 또한 음식물류를 제외하고는 CO의 배출농도는 대부분 낮아진 결과를 나타내었는데 이는 충분한 산소의 공급이 탄화수소물질의 완전한 산화에 도움을 주었기 때문이라 사료된다.

4.3. 배기가스 분석실험의 결과 및 고찰

4.3.1. CO, NO, NO₂의 농도

다음 Table 9는 쓰레기 조성별로 열분해조건, 산화조건에서 발생한 가스를 포집하여 배가스 농도를 측정된 결과이다.

(1) 열분해조건

CO는 음식물류가 541.9 μmol/kg으로 가장 높았고, 플라스틱류가 98.3 μmol/kg으로 가장 낮았다. NO는 섬유류가 가장 높았고 플라스틱류가 가장 낮

4.3.2. 휘발성 유기화합물질(VOCs)의 농도

쓰레기 조성별로 열분해와 산화조건에서 발생하는 휘발성 유기화합물(VOCs)중 선정된 7가지 화합물물 대상으로 온도 전구간에서의 VOCs 농도를 구하였다. 분자량이 작은 탄화수소물질에 대해서는 분석조건을 달리하여 그 성분을 분석하고 있다.

Table 10에서는 쓰레기 조성별로 열분해와 산화조건에서 발생하는 VOCs 농도 결과를 나타냈다.

Table 9. Results of inorganic oxides generation under pyrolytic and oxidative conditions

(Unit : μmol/kg)

Sample	Pyrolytic condition			Oxidative condition		
	CO	NO	NO ₂	CO	NO	NO ₂
paper	483.90	19.41	0.55	252.88	23.68	1.78
plastics (including rubbers)	98.30	6.92	0.16	67.21	18.39	2.90
textile (including leathers)	193.38	23.37	1.12	86.61	24.80	0.66
food	541.94	6.56	0.16	556.57	13.95	0.01
wood	392.31	4.50	0.63	253.75	19.01	1.67

Table 10. Generation of VOCs for pyrolytic and oxidative conditions (Unit : $\mu\text{mol}/\text{kg}$)

Sample	Condition	1-pentene	benzene	1,2-dichlorobenzene	1-butene	1-hexene	hexane	1-butyne
paper	pyrolysis	54.53	3.82	2.67	57.14	270.90	2544.41	37.09
	oxidation	ND*	0.37	2.98	770.38	306.52	1503.73	11.78
plastics (including rubbers)	pyrolysis	12.93	5.88	ND	169.54	ND	2518.53	8.00
	oxidation	615.70	ND	ND	8620.66	ND	1732.70	16.52
textile (including leathers)	pyrolysis	32.97	1.09	0.95	ND	15.71	3702.31	29.78
	oxidation	9.44	0.18	0.01	6.13	13.70	7940.66	36.17
food	pyrolysis	5.39	0.24	30.47	ND	998.89	450.14	1.94
	oxidation	180.69	0.09	0.01	ND	631.96	644.92	5.06
wood	pyrolysis	ND	ND	ND	43.00	341.82	1889.45	34.24
	oxidation	ND	ND	ND	ND	399.48	1271.97	27.98
mixed sample	pyrolysis	14.33	4.23	0.22	ND	52.04	2132.41	44.41
	oxidation	ND	ND	ND	7.48	ND	351.76	48.52

* ND : Not detectable

6개의 모든 시료가 산화조건보다 열분해조건에서 VOCs 농도가 비교적 높았고 VOCs 중에서 hexane이 모든 시료에서 다른 화합물보다 높은 농도로 발생되었으며 1-butene은 플라스틱의 산화조건에서 가장 높은 농도를 나타냈다. 종이류의 열분해조건에서는 1-hexene, hexane이 많이 발생되었고 산화조건에서는 hexane이 많이 발생되었다. 목재류는 종이류와 비슷하게 1-hexene, hexane이 많이 발생되었는데 이것은 구성 성분이 비슷하기 때문에 생각된다. 플라스틱류는 열분해조건에서는 hexane이 많이 나왔고 산화조건에서는 1-pentene, 1-butene이 많이 발생되었다. 음식물류는 1-butene을 제외한 6가지 VOCs가 비슷하게 배출되었는데 이것은 다양한 구성 성분 때문으로 생각된다. 섬유류와 혼합시료는 두 조건에서 hexane이 가장 많이 배출되었다.

5. 결 론

본 연구에서는 도시고형폐기물의 소각/열분해 조건에 따른 각 조성별 열적감량 특성과 열적 분해시

배출되는 생성물질에 관해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 종이류와 목재류는 열분해와 산화조건에서 열적감량 특성이 비슷하여 400°C 이하의 낮은 온도에서, 플라스틱류는 비교적 높은 온도인 약 500°C 부근에서 주 분해가 일어난다. 섬유류는 낮은 구간에서는 천연섬유의 분해가, 높은 온도 구간에서는 합성섬유의 분해가 이루어지며 복잡한 성분으로 구성된 음식물류는 광범위한 온도범위에서 분해된다.
- 2) 실험대상 폐기물 성분의 활성화에너지는 열분해 조건시에 약 10~30kcal/mol이고, 산화 조건시는 약 10~47kcal/mol의 범위에 있는 것으로 산정되었다.
- 3) 생성물질중 대기오염물질이 될 수 있는 CO, NO, NO₂는 모든 시료가 산소원이 충분한 산화조건에서 전반적으로 많이 배출되고 VOCs는 열분해조건에서 많이 발생하는 경향을 나타내었다.

참고 문헌

1. 서울대학교, 고체폐기물의 연소 특성에 관한 연구, 한국과학기술원 G-7 프로젝트 연구보고서 (1993).
2. Takashashi, "플라스틱 건류 조각시스템," 日立評論, **55**(31), 95~98(1973).
3. Nishizaki, H., Yoshida, K., and Wang, J. H., "Comparative Study of Various Methods for Thermogravimetric Analysis of Polystyrene," *Journal of Applied Polymer Science*, **25**, 2869~2877(1980).
4. Smith III, F. G., Ranie, W. P., and Richard, W. R., "Combustion of Cellulosic Char Under Laminar Conditions," *Combustion and Flame*, **88**, 61~73(1992).
5. Kissinger, H. E., "Reaction kinetics in differential thermal analysis," *Anal. Chem.*, **29**, 1702~1706(1957).
6. Friedman, H. L., "Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic," *J. Polymer Sci., Part C*(6), 183~195(1965).
7. Freeman, E. S. and Carroll, B., "The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate," *J. Phys. Chem.*, **62**, 394~397(1957).
8. 김태식, 오세천, 이해평, 유제강, 류경옥, "TGA를 이용한 폴리프로필렌 열분해의 속도론적 해석," 한국폐기물학회지, **16**(2), 115~123(1999).
9. U. S. EPA, Determination of VOCs in ambient air using active sampling onto sorbent tubes, U. S. EPA Method TO 017, 2nd Ed. (1997).
10. 서울시립대학교 수도권개발연구소, 강동구 쓰레기 배출 현황분석 보고서, 강동구(1997).
11. Daniel, D. E., *Geotechnical Practice for Waste Disposal*, Chapman & Hall(1993).
12. Herbert, R. L., Tryon, M., and Wilson, W. K., "Differential thermal analysis of some papers and carbohydrate material," *Tappi.*, **52**(6), 1183~1184(1969).
13. 오정수, "목재의 열분해에 미치는 구성성분에 관한 연구," 원광대학교 대학원논문집, **17**, 193~207(1996).
14. 김혜태, 송병선, 박찬호, 박영훈, 혼합 폐플라스틱 발생실태 및 재활용기술 현황에 관한 조사 연구, 한국자원재생공사(1996).
15. 서용철, 최용철, 유종익, 이민기, "PVC(Polyvinyl Chloride)의 저온열분해를 통한 HCl 회수 : 최적온도 추정 및 HCl의 재활용," 청정기술학회 학술발표회 및 국제워크샵 초록집, pp. 72~75(2000).
16. 김정현, 이승무, 폐기물 처리, 동화기술, pp. 178~181(1989).