

저온열분해를 이용한 폐어망의 재활용 기술개발 산업
Pyrolysis of spent fishing nets

폐어망의 열분해 특성
Characteristic of pyrolysis reaction
Pilot Plant의 설계.제작 및 운전
Design & operation of a small-scale pyrolysis plant

2002.12

한림대학교, 광운대학교

해양수산부

제 출 문

해양수산부 장관 귀하

본 보고서를 “저온열분해를 이용한 폐어망의 재활용 기술개발 사업에 관한 연구”
과제의 최종보고서로 제출합니다.

2003 년 3 월 26 일

주관연구기관명 : 한림대학교

총괄연구책임자 : 김 승 도

연 구 원 : 장 은 석

연 구 원 : 엄 유 진

연 구 원 : 송 동 근

협동연구기관명 : 광운대학교

협동연구책임자 : 유 경 선

요 약 문

I. 제 목

저온 열분해를 이용한 폐어망의 재활용 기술개발 사업

II. 연구개발의 필요성과 목적

1. 연구의 필요성

우리나라는 삼면이 바다로 둘러싸인 해양국가로서 수산물은 주요한 자원이며, 수산업은 농업과 함께 주요 산업으로 자리매김하고 있다. 최근에는 WTO의 자유무역 조치, UN 해양법 등으로 인해 수산물시장이 개방되고, 해양분할경쟁시대에 들어갔으며, 산업 및 지적소유권 문제가 중요시되고 있다. 그래서 현재 선진국은 각종 첨단기술을 해양기술과 결합하여 첨단수산물 기술 및 산업을 개발할 뿐만 아니라 해양환경을 청정한 상태로 유지하기 위한 노력을 경주하고 있다.

그러나 우리나라의 경우는 각종 해난사고와 폐기물의 무단 투기 등으로 해양환경이 날이 갈수록 악화되고 있다. 1996년에 환경부가 한국환경기술개발원에 의뢰하여 전국 1천5백명을 대상으로 실시한 '환경문제에 대한 국민의식 조사' 결과에 의하면, 해양오염에 대한 심각성을 느끼고 있는 사람이 전체 응답자의 80% 이상에 이르고 있다.

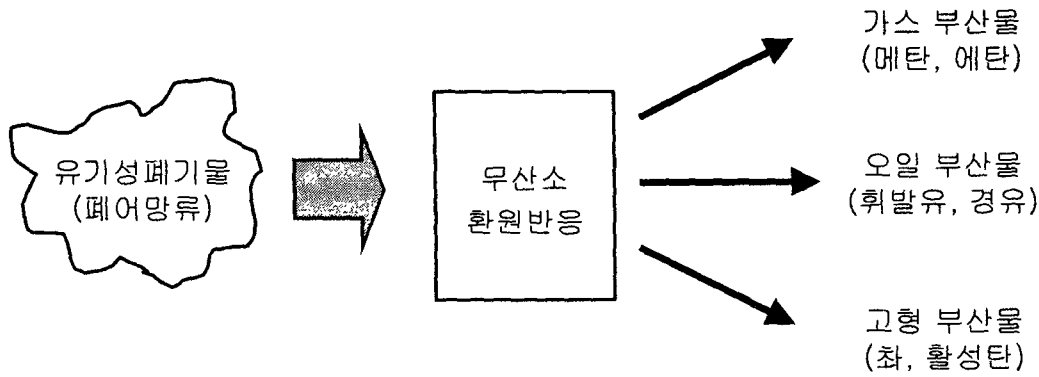
최근 어민과의 면담에 의하면 어망이 훼손되어 사용할 수 없는 경우 바다에 그대로 폐기하고 있다고 했으며, 더 큰 문제는 이와 같은 무단 폐기가 당연한 것으로 여기고 있다는 사실이다. 이러한 관행이 수십년 동안 지속되면서 폐어망이 점차 어장 근처에 축적되면서 환경적 피해를 야기하고 있다. 폐어망을 포함한 폐어구류에 의한 구체적인 폐단은 첫째, 폐어망은 난분해성이기 때문에 분해되지 않고 원형 그대로 침적되고, 장기간에 걸쳐 폐기된 것이 축적되어 오면서 양적으로도 무시 못할 정도로 많아져 어장이 황폐화되기 시작하며, 둘째, 어패류의 산란과 서식을 방해하며, 셋째, 해난 사고의 원인이 되고, 넷째, 어망에 부착된 금속추는 낚 등의 중금속으로 이루어져 있어 해양 오염을 가중시킨다. 이처럼 점차 폐어망에 의한 피해 사례가 보고되기 시작했으며, 해양환경이 악화됨에 따라 생산성도 감소하게 되었다.

폐어망의 처리는 기존의 대표적 폐기물 처리방법인 소각, 매립, 재활용을 고려할 수 있으나,

모두가 적합하지 않은 것으로 판단된다. 우선 폐어망의 소각은 일반적인 폐합성수지의 소각에서 드러난 문제점인 첫째, 합성수지류의 연소 속도가 빠르기 때문에 공기 전달이 효율적이지 못하면 폐어망류의 적재층 내부에 순간적으로 공기 결핍 현상이 발생하여 불완전 연소되면서 유기성 휘발가스가 다량 발생할 가능성이 높다[1-3]. 또한 폐어망에는 염분의 주성분인 Cl의 함량이 높을 것으로 기대되기 때문에 연소 과정에서 염소와 미연성분이 반응하여 다이옥신이 생성될 가능성이 높다. 둘째, 합성수지류의 빠른 연소로 인한 불완전연소를 방지하기 위해 60~70m/s의 과잉공기를 공급함에 따른 대기오염물질 방지설비의 비대화, 셋째, 폐어망에 부착되어 있는 금속추의 주성분인 납이 고온의 소각과정에서 증발 배출되어 분진, 소각재 등에 포함될 가능성이 높고, 넷째, 발열량이 높기 때문에 소각 온도가 급속히 상승하여 장치의 열부식이 일어나고, 소각재 잔여물이 노벽에 용융 점착되어 소각 효율을 저하시킬 가능성이 높다.

반면에 매립은 생물학적 분해 과정을 거쳐 폐기물을 안정화시키는 방식이나, 폐어망은 생물학적 분해가 되지 않기 때문에 매립에 의한 안정화를 기대할 수가 없고, 염분이 다량 함유된 폐어망을 매립하게 되면 토양오염은 물론 지하수오염 등의 문제가 더욱 가중될 것으로 판단된다. 또한 국토 면적이 협소한 국내의 사정에 비추어 볼 때 매립방식은 비효율적이고 비경제적인 것으로 인식되고 있다. 한편 재활용 방식은 크게 세 방식으로 구분할 수 있다. 첫째, 물질 재활용(Material Recycling), 둘째, 화학재생(Chemical Recycling), 셋째, 연소열을 회수하는 형태의 에너지회수(Energy Recycling)로서 소각이 이 범주에 속한다. 물질 재활용은 다시 두가지 형태로 구분할 수 있는데, 첫 번째 방식은 폐기물을 본래 제품의 원료로 다시 활용하는 형태이고, 두 번째 방식은 폐기물을 다른 제품의 원료로 활용하는 형태이다. 물질 재활용은 폐기물을 지속적으로 재사용할 수 있기 때문에 가장 바람직하나, 재활용 과정에서 2차오염물질이 발생할 수 있고 이로 인해 환경에 미치는 영향이 더 큰 경우가 많다. 또한 오염물질과 불순물을 제거하는 전처리 비용이 높기 때문에 경제성이 떨어지는 것으로 알려지고 있다. 또한 원료로서 재활용하더라도 언젠가는 폐기물이 되기 때문에 최종 처리기술의 개발이 필요하다.

화학재생은 열분해를 의미하는 것으로, 열분해란 <그림 1-1> 보는 것처럼 무산소 조건에서 유기성물질이 외부에서 공급되는 열에 의해 환원 분해되어 고부가가치의 기체, 액체, 고체 부산물로 전환되는 공정이다. 정부에서도 폐합성수지 처리의 대안으로서 열분해를 검토하고 있으며, 폐어망의 열분해기술은 대기오염의 문제를 최소화하며 연료로써 사용 가능한 오일과 가스를 생성할 수 있다는 측면에서 소각이나 매립을 대체할 수 있는 기술로 평가되고 있다. 일본의 경우 향후 폐플라스틱 처리에 있어서 열분해기술을 이용한 에너지회수 비율을 70%까지 끌어올리기 위하여 상당한 연구투자를 진행하고 있다[4].



<그림 1> 열분해 반응의 개념도

열분해 반응에 의하여 생성된 오일과 가스성분의 회수율은 폐어망 열분해 기술에 있어서 매우 중요한 부분을 차지하고 있다. 특히 생성된 오일성분은 석유화학 원료로 사용하거나 휘발유나 경유를 대체할 수 있는 상품으로의 개발이 가능하다. 그러나 열분해 공정에 의하여 생성된 오일은 방향족과 지방족 성분의 변화가 크며 품질의 유지관리가 어렵다는 문제점을 해결할 필요가 있다. 한편 폐어망의 열분해는 고부가가치의 오일, 가스 부산물을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 금속추도 원형 그대로 회수 재이용할 수 있다는 커다란 장점이 있다. 따라서 폐어망의 열분해 적용과 함께 이를 바탕으로 고부가가치 부산물의 생성을 극대화하면서 에너지 효율적인 공정을 개발하여 해양오염의 제어는 물론 폐기물을 자원으로 전환하는 공정이 필요한 시점이다.

2. 연구의 목적

본 연구개발의 최종목표는 어촌에서 발생하는 폐어망을 발생 상태 그대로 저온(600℃ 이하) 열분해할 수 있는 기술을 개발하는 것으로, 전체 부산물의 생성량 대비하여 가스 부산물, 오일 부산물, 찰 부산물은 각각 20%, 70%, 10%를 생성하고자 한다. 생성되는 가스 부산물은 자체 동력으로 활용하며, 오일 부산물에서는 고부가가치 성분을 분리·정제하고, 나머지는 자체 동력 연료로 활용하고자 하는 것이다. 한편 금속추는 재이용할 수 있도록 원형 그대로 회수할 계획이다.

본 연구에서 개발하고자 하는 열분해의 기술수준은 세계 첨단이다. 현재 선진국에서도 당면 열분해 과제로 활발히 연구개발을 진행하고 있는 것은 폐합성수지류의 열분해시 생성되는 왁스 성분의 중유 부산물을 효과적으로 관리하는 것으로, 본 연구에서도 촉매를 활용하여 왁스 성분을 고부가가치의 경유로 전환하고자 시도할 것이다. 그러므로 본 연구가 성공적으로 수행된다면 열분해 첨단기술의 개발로 각광을 받을 것이다. 한편 본 연구팀은 지속적으로 열분해 기술을 개발해 왔기 때문에 경쟁력이 탁월하여 본 기술을 개발하는데 가장 적합한 그룹으로

판단된다.

본 연구에서 개발하고자 하는 열분해 기술성능은 첫째, 가스 부산물의 생성량은 전체 부산물 생성량의 20% 정도를 차지하도록 하고, 이를 자체 동력으로 활용하며, 필요한 전체 동력 에너지의 30% 정도를 담당할 수 있도록 하는 것이 목표이고, 둘째, 오일 부산물은 전체 부산물 생성량의 70% 이상을 차지할 수 있도록 하고, 오일 부산물은 자체 동력 에너지의 70% 정도를 감당할 수 있도록 하는 것이 주요 목표이다. 따라서 열분해 공정을 운전하기 위해 소요되는 동력은 가스 및 오일 부산물에 의해 공급될 수 있기 때문에 에너지 측면에서 자체 유지(Seft-sustaining) 시스템을 구축할 수 있을 것으로 판단된다. 셋째, 최 부산물은 전체 발생량의 10% 이하를 유지하도록 한다. 넷째, 대기오염물질의 발생은 소각에 비해 10% 수준을 유지할 수 있도록 하는 것이다. 열분해는 소각과 달리 과잉 공기를 공급하지 않기 때문에 배가스 배출량이 훨씬 적으며, 특히 본 연구에서의 열분해 공정은 외부 공기의 유입을 차단하고 불활성 운반기체도 사용하지 않을 계획이기 때문에 발열량이 높은 소량의 고농도 가스 부산물만 생성될 것이다. 따라서 연료로서의 가치가 높아 연소설비와 연계하여 완전 연소시킨다면 대기오염물질의 발생은 극히 적을 것으로 추정되고, 소각에 비해 대기오염물질의 발생은 10%이하로 유지할 수 있을 것이다.

본 연구에서 개발하고자 하는 열분해 기술품질은 부산물의 품질 측면에서 접근하였으며, 첫째 가스 부산물에 CH_4 35%, C_2H_4 15%, CO 5%[5] 이상이 포함될 수 있도록 하여 발열량이 약 6,000 kcal/Nm³의 코크스로가스(5,100kcal/Nm³) 수준의 연료 가스를 생성하고, 둘째, 오일은 병커 C유(10,000kcal/kg)의 저급 오일을 생성할 수 있다고 설정하였다.

III. 연구개발 내용 및 범위

1. 폐어망의 열분해 반응특성 연구조사 및 대기오염물질의 효율적 관리방안 도출

가. 폐어망 관련 기초 조사

(1) 폐어망의 관리현황 조사

선진국 사례, 기존의 보고서 및 문헌, 생산업체를 통하여 어망의 종류, 어망의 수거에서 처리까지의 유통량 및 과정 등을 조사하고, 해양 투기된 폐어망의 침체량에 대해 조사할 계획이다.

(2) 폐어망의 발생 상태 조사

폐어망은 수분, 염분, 이물질 등이 포함되어 있기 때문에 현장 폐어망 발생 상태를 파악하기 위해 방문 조사를 실시할 예정이다. 앞서 지적했듯이 폐어망의 발생 상태는 기초 실험 조건으로 절대적으로 필요하기 때문에 불순 물질의 종류 및 함유량 등을 광범위하게 조사하여 결정하는 것이 필요하다.

(3) 폐어망의 물리·화학적 특성 분석

겉보기 밀도, 삼성분(수분, 가연분, 불연분), 공업분석, 원소분석(C, H, O, N, S, Cl), 발열량 등의 기초적인 물리·화학적 특성을 분석하는 것이 필요하다.

나. 폐어망의 열분해 동역학 및 반응모델 결정

본 연구개발 단계에서는 폐어망의 열분해 반응모델 및 동역학을 결정하는 것으로 수치모델을 통하여 열분해 양상을 규명하고, 폐어망 분해 동역학 및 부산물 생성 동역학을 결정하여, 열분해 온도에 따른 반응 시간, 부산물의 종류 및 양을 결정하는데 그 목적을 두고 있다.

다. 폐어망 열분해 부산물의 특성 분석

본 연구개발 단계의 목적은 열분해 반응 조건에 따른 부산물의 종류와 양에 대한 기초적인 자료를 수집하기 위한 것이다. 이를 위해서는 회분식 형태의 열분해로(열분해 용량은 10~50g/회)를 제작하는 것이 필요하다. 비등온 반응은 일반적인 회분식 열반응처럼 시료를 투입한 후에 반응 온도를 원하는 온도까지 승온시킨 후에 이동봉과 연결된 시료가 담긴 바스켓을 반응로 내로 삽입하여 등온 열분해 반응이 이루어질 수 있도록 한다. 한편 응축장치는 오일 부산물을 분리 수집하기 위한 것으로 증류는 Ice Bath를 이용하여 급속 냉각 분리하고, 경유는 물을 이용한 냉각기로 분리하고, 반응기 후단부에 가스 시료의 채취구를 설치하였다.

라. 폐어망의 열분해 반응기작(Reaction Mechanism) 규명

본 연구개발 단계의 목적은 폐어망의 열분해 기작을 규명하여 유용한 부산물의 생성 경로를 결정하는데 있다. 따라서 고부가가치 부산물의 생성을 제고시킬 수 있는 반응 조건을 제시할 수 있기 때문에 열분해 반응 기작을 규명하는 것이 필요하고, 연구 초기 단계에서 검토되어야 한다.

마. 대기오염물질의 효율적 관리

대기오염물질의 효율적 관리를 위해서는 우선 열분해 과정에서 발생하는 대기오염물질의 종류와 양을 반응 조건별로 결정하는 것이 필요하며, 이는 가스 부산물의 종류와 양을 GC, GC-MS를 이용하여 분석하는 과정에서 결정할 수 있다.

2. 폐어망의 최적 열분해 반응 조건 결정

가. 최적 열분해 조건의 도출

본 연구개발 단계에서는 1차년도에서 결정한 부산물의 종류와 양을 근거하여 상업성이 가장 탁월한 부산물을 설계 목표로서 설정하고, 이를 극대화하면서 에너지 소모가 최소가 되는 반응 조건을 도출하는 것이다. 한편 최적조건은 공정 및 반응모델에 근거하여 이론적으로 추적하고, 이를 실험을 통하여 검증할 계획이다.

나. 오일 부산물 생성을 높일 수 있는 촉매반응 개발

열분해 반응에 의하여 생성된 오일의 품질을 향상시키기 위해서는 Cracking 촉매를 사용하여 고분자 결합을 단분자 결합으로 유도하여야 하는데 이러한 반응은 다음의 세가지 인자에 의하여 최적화 되어야 한다. 첫 번째로는 반응온도의 최적화가 이루어져야 하는데 이것은 반응온도가 너무 높아지면 외곽의 C-C 결합이 분해되어 저분자량의 가스성분 생성이 많아지게 되기 때문이다. 두 번째는 체류시간에 대한 최적화가 이루어져야 하는데 이것은 체류시간이 필요 이상으로 길어지게 되면 분해반응이 과도하게 진행되어 탄화물의 생성이 증가하기 때문이다. 이것은 반응특성을 분석함으로써 얻어질 수 있으며 반응기의 형태를 결정하는 중요한 인자가 된다. 세 번째는 반응물의 주입량을 최적화하여야 하는데 이것은 분해반응에 의하여 반응기내 물질의 물수가 증가하기 때문이다. 초기의 Hydrocarbon 농도가 높으면 중합반응에 의한 응축반응이 진행될 가능성이 높아지므로 분압을 어느정도 낮게 유지하여야 한다.

다. 오일전환기의 개발

폐어망의 80% 이상이 PE로 구성되어 있으며, 이는 열분해 과정에서 왁스 형태의 중유를 생성하여 오일 회수부의 관 폐쇄 등을 초래한다. 따라서 이를 해결하기 위해서 700℃ 이상의 고온에서 운전하여 왁스 성분의 생성 기회를 줄이고 있으나, 에너지 소모가 큰 것이 단점이다. 오일전환기는 열분해 반응기로부터 생성되는 중유인 왁스 성분을 보다 분자량이 낮은 경유의 형태로 전환하는 장치로써 석유정제 분야에서 많이 활용되었다.

3. Pilot 열분해로를 설계제작 운전하여 상업화를 위한 설계 및 운전조건의 결정

가. 열분해로의 선정 및 개발

열분해로의 형식은 회분식과 연속식으로 구분할 수 있으며, 연속식은 다시 로타리 킬른, 유동상, Moving Bed 형식으로 나눌 수 있다. 각 형식마다 장단점이 있으나, 폐어망의 열분해 특성을 고려하여 적합한 형식을 결정하고, 새로운 개념의 열분해로를 개발하는 것이 필요하다. 열분해로의 선정 및 개발 기준은 첫째, 앞서 개발된 최적 반응 조건을 적용하기 용이하고, 둘째, 대기오염물질의 발생을 최소화할 수 있고, 셋째, 처리 속도가 빠르면서 에너지 효율적이고, 넷째, 설치 운영비용이 저렴하며, 다섯째, 관리 운영이 용이해야 한다.

나. Pilot 규모의 열분해로 설계·제작·운전

본 연구개발 단계의 목적은 Pilot 규모의 열분해로를 설계·제작·운전하는 것으로, 운전 중에 발견된 문제점에 근거하여 성능 향상을 위한 운전 조건의 조율, 반응로의 구조 개선 및 기계적 설비에 대해 보완 개선하기 위한 것이다.

IV. 연구개발결과

1. 폐어망의 기초 조사

가. 폐어망 물리적 성상

인양된 폐어망을 성상별로 분리하였으며, 가연성분인 합성수지계열의 어망류가 전체 중량의 89%(PP 페로프:45%, PE 폐어망:23%, Nylon 폐어망:21%), 금속추가 7.8%, 흙, 돌등의 불연성분이 3.2%, 부표가 0.5%로 구성되어 있다. 즉 폐어망의 90% 이상이 가연성분으로 구성되어 있다고 해도 무리가 없다.

나. 폐어망 잔류 금속 성분

폐어망에 상당량의 해수 성분이 잔류할 것으로 기대되었다. 특히 해수 중의 염소 성분은 열처리 과정에서 HCl로 전환될 수 있어 대기오염물질의 발생이 우려되었다. 폐어망에 잔류하는 금속성분은 용출실험을 통해 결정하였으며, 염소(Cl)는 폐어망 1g당 ~0.1mg이 함유되어 있고, Na, K, Ca, Mg 등의 해수 주요 성분도 1% 미만으로 나타났다. 따라서 어망처럼 합성수지제품은 금속이온을 흡착 보유하는 능력이 떨어지는 것으로 추정되며, 폐어망에 잔류하는 염소성분이 적기 때문에 열분해 과정에서 HCl이 발생할 가능성이 낮은 것으로 나타났다.

다. 폐어망의 물리·화학적 특성

겉보기 밀도는 $\sim 200 \text{ kg/m}^3$ 으로 물의 약 1/5 수준이다. 부유해야되는 어망 특성에 비추어 볼 때 밀도는 이처럼 낮을 수밖에 없다고 판단된다. 삼성분 분석 결과 95% 이상이 가연분으로 이루어져 있다. 가연성분 폐어망의 원소분석결과 탄소(C)가 79.5%, 수소(H) 13.8%, 산소(O) 3.9%, 질소(N) 2.8%, 황(S) 0%, 염소(Cl) 0%로써 탄소와 수소함량이 높아 폐어망은 열분해하기에 적합하고, C/H 비도 5.8로 수소함량이 높아 열분해 부산물의 안정성도 뛰어날 것으로 판단된다. 가연성분 폐어망의 발열량은 $10,257 \text{ kcal/kg}$ 으로 고급 석탄 수준이다. PP 폐어망은 $11,753 \text{ kcal/kg}$, PE 폐어망은 $10,151 \text{ kcal/kg}$ 인 반면에 NY 폐어망은 $7,136 \text{ kcal/kg}$ 으로 가장 낮다.

2. 폐어망 열분해 동역학

질소 및 이산화탄소 분위기에서 폐어망 종류별 동역학변수값은 아래에서 보는 것과 같이 활성화에너지와 전지수인자값이 높아 반응속도가 상당히 빠르며, 반응온도에 따라 반응속도가 민감하게 변한다. 또한 반응차수가 1보다 조금 높은 것으로 미루어 폐어망 열분해 반응은 1차 반응으로 간주해도 무방하다고 판단된다.

동역학변수	질소 분위기			이산화탄소 분위기		
	PP 폐어망	PE 폐어망	Nylon 폐어망	PP 폐어망	PE 폐어망	Nylon 폐어망
활성화에너지(kJ/mol)	338.8	381.6	278.6	291.2	399.3	251.1
$\ln A \text{ (A;min}^{-1}\text{)}$	54.11	60.03	45.47	47.19	63.36	41.62
반응차수	1.12	1.15	1.11	1.09	1.12	1.28

열분해 반응시간은 위에서 결정한 동역학변수값을 이용하여 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\tau_i = \frac{[0.0001^{1-n_i} - 1]}{(n_i - 1) A_i \cdot \exp(-E_i/RT)}$$

열분해 시간은 반응 온도에 따라 판이한 양상을 보이며, 300°C 에서는 거의 반응이 진행되지 않을 정도로 열분해 시간이 며칠 단위로 긴 반면에 600°C 에서는 1초 이내로 반응이 종료된다. 열분해 시간 결과에 의하면 $450\sim 500^\circ\text{C}$ 의 반응 온도가 반응시간(~ 10 분), 에너지, 오일 생성 극대화 측면에서 가장 적합한 것으로 추정된다. 그러나, 현장에서는 Packing Effect와 Size Effect로 인하여 열전달이 용이하지 않기 때문에 실제 반응시간은 30분 정도로 운전할 필요가 있다고 판단된다.

3. 폐어망 열분해 부산물의 특성 분석

가. 열분해 부산물의 수득율

가연성 폐어망을 질소 분위기에서 열분해하는 경우 투입 폐어망의 중량을 대비하여 오일, 가스, 촉 부산물의 수득율은 각각 70.5, 27.3, 2.2%이고, 반면에 이산화탄소 분위기에서는 오일, 가스, 촉 부산물의 수득율은 각각 67.5, 30.3, 2.2%로 질소 및 이산화탄소 분위기 모두 오일 부산물의 생성율이 70% 정도로 상당히 높고 촉의 발생량은 미미한 것을 알 수 있다. 이산화탄소 분위기에서 오일 수득율이 다소 떨어지는 반면에 가스 수득율이 그만큼 증가되는 것으로 미루어 600°C 이하의 반응에서도 이산화탄소 가스화 반응이 미미하나마 일어나는 것으로 추정되며, 가스화 반응으로 가스 부산물의 발열량이 질소 분위기 보다 다소 높아졌다.

나. 열분해 오일 부산물의 특성 분석

오일 부산물의 특성은 원소분석, 점도, 발열량으로 평가하였으며, 원소분석 결과 탄소(C), 수소(H), 산소(O), 질소(N), 황(S), 염소(Cl) 성분이 각각 80.0, 13.5, 3.3, 3.2, 0.0, 0.0%이다. 탄소와 수소 함량이 전체의 93.5%를 차지하는 반면 질소 성분이 3.2%, 황과 염소 성분은 검출되지 않았다. 오일 부산물은 휘발유와 유사한 탄소, 수소함량을 보유하고 있으며, 황과 염소 성분이 측정되지 않을 정도로 낮으므로 SO_x와 HCl은 거의 발생되지 않을 것으로 추정된다. 반면에 질소 성분이 검출되는 것으로 미루어 폐어망 열분해 오일을 연료로 사용하는 경우 NO_x가 발생할 것으로 예상된다.

오일 부산물의 점도는 중유 수준으로 휘발유, 경유, 등유보다는 높은 것으로 나타났으며, 이처럼 점도가 높은 것은 에너지 투입량이 충분하지 못하여 폐어망의 C-C 결합 사슬을 저분자 물질로 분해하지 못한 것으로 판단된다. 반응온도를 높여 에너지 투입량을 증가시키면 점도가 낮은 양질의 오일 부산물이 생성될 수 있으나, 에너지 투입이 과다할 수 있기 때문에 반응온도를 높이기보다는 석유화학공정에서 많이 사용하고 있는 Cracking 촉매로 열분해 가스를 저분자 화합물로 전환시키는 것이 보다 경제적인 것으로 추정된다.

질소 분위기 열분해에서 생성된 오일 부산물의 발열량은 10,365 kcal/kg, 이산화탄소 분위기 열분해 경우에는 10,315 kcal/kg으로 상업화 오일인 휘발유, 경유, 등유(10,000~11,500 kcal/kg) 수준으로 상당히 높은 편이다. Nylon 폐어망의 경우는 발열량이 75,000 kcal/kg 수준으로 PP, PE 보다 4,000 kcal/kg 정도 낮으며, Nylon 폐어망이 없다면 오일 부산물의 발열량은 ~11,000 kcal/kg 이상으로 고급 휘발유 수준이다.

다. 열분해 가스 부산물의 특성 분석

가스 부산물의 발열량은 13,668 kcal/Nm³로 LPG 수준에 가까운 고질가스이다. 그러나 일반적으로 질소 또는 이산화탄소를 운반기체로 활용하는 경우 운반기체에 의한 희석 효과에 의해

발열량이 크게 떨어질 것으로 판단된다. 그러므로 질소 또는 이산화탄소 등의 운반기체 사용을 최소화하는 것이 가스 부산물의 연료로서의 가치를 높은 수준으로 유지할 수 있다고 판단된다.

라. 열분해 최 부산물의 특성 분석

최 부산물은 발생량 자체가 2.0% 정도밖에 안되기 때문에 부산물 활용 차원에서는 중요하지 않으며, 발열량도 PP, PE, Nylon 페어망의 경우 각각 1,381, 1,097, 4,662 kcal/kg으로 상당히 낮아 연료로서의 활용도는 떨어진다. 그러나 SEM 측정 결과 기공이 잘 발달되어 있는 것으로 미루어 흡착제로 활용할 수 있다고 기대된다.

4. 페어망 열분해 기작 규명

가. PP 페어망

PP의 열분해 반응 기작은 외부에서 에너지가 공급되면서 PP 결합구조에서 불안정한 부분이 β -Scission 반응에 의해 최초로 끊어져 라디칼을 생성시키고, 그 라디칼이 첫째, 수소 첨가반응(Hydrogen Addition Reaction), 둘째, 수소 제거반응(Hydrogen Abstraction Reaction), 셋째, 라디칼 재조합 반응(Radical Rearrangement), 넷째, 분자내(Intramolecular) 반응을 거쳐 안정화된다.

수소 첨가반응에 의해서는 n-Alkane이 생성되고, 수소 제거반응에 의해서는 1-Alkene 또는 2-Alkene이 생성된다. 한편 반응 특성상 안정도가 높아 주 반응이 될 가능성이 높은 라디칼 재조합 반응은 최초 생성된 라디칼에서 수소가 떨어져 나가면서 반응성이 탁월한 중간체 라디칼이 생성되고, 그 중간체 라디칼이 분자내 반응을 통해 1-Alkene 또는 2-Alkene이 생성될 것으로 추정된다. 마지막으로 β -Scission에 의해 생성된 라디칼이 분자내 반응을 통해 Alkane과 1-Alkene으로 안정화된다.

그러므로 PP 열분해 오일은 휘발유, 경유 등과 유사한 성분인 Alkane과 Alkene으로 주로 구성되어 있을 것으로 추정되며, 메틸 가지로 인해 여러 형태의 이성질체가 생성될 것으로 예상된다. 일반적으로 가지가 달린 성분으로 구성된 오일은 옥탄가가 높기 때문에 PP 페어망 열분해 오일은 연료로서의 가치가 탁월할 것으로 판단된다.

나. PE 페어망

PE 페어망의 열분해 반응 기작은 외부에서 에너지가 공급되면서 PE 결합 구조 중에서 상대적으로 약한 결합 부분이 β -Scission 반응에 의해 라디칼로 분리되고, 라디칼 중간체들끼리 분자간 재조합하여 1-Alkene이 형성되거나, 라디칼 중간체가 다른 라디칼 중간체를 공격하여 수소 제거반응을 거쳐 Alkane을 형성하는 것으로 추정된다.

위 반응을 통해서는 Alkane과 1-Alkene이 1:1 비율로 생성될 것이나 오일의 GC/MS 결과에 의하면 Alkene과 Alkane의 생성비율이 6:4인 것에 비추어 1-Alkene이 생성될 가능성이 더 높

다. 이는 분자내(Intramolecular) 반응을 통해서도 1-Alkene이 형성될 것으로 추정되며, 이러한 주 반응이 C₁~C₄₀ 범주내에서는 지속적으로 일어나 PE 페어망 오일의 주성분은 Alkane과 1-Alkene으로 이루어져 있다.

다. NY 페어망

Nylon 열분해 반응은 두 가지 형태로 진행될 것으로 판단된다. Nylon 결합사슬의 종단에서 모노머가 분해 생성되는 경우와 Nylon 결합 사슬의 중간에서 모노머가 분해 생성되는 형태로 구분할 수 있다. 외부에서 에너지가 공급되면서 결합력이 가장 불안정한 C-N 결합사슬이 끊어지면서 라디칼을 형성하는데 종단반응의 경우는 Nylon 결합사슬 끝에서 분해가 일어나며, 종단반응의 경우는 Nylon 결합사슬 중간에서 분해가 일어난다. 일반적으로 종단반응이 주반응인 것으로 알려지고 있으며, 에너지가 충분히 공급되지 않는 경우에는 종단반응에 의해 Nylon 모노머가 주로 생성되는 것으로 알려지고 있다.

반응기작은 Nylon의 C-N 결합사슬이 끊어지면서 고분자 라디칼과 저분자 라디칼을 형성하고(1단계), 고분자 라디칼이 저분자 라디칼의 아민기(-NH₂) 수소(H)를 제거하여 고분자의 아민 화합물로 안정화된다(2단계). 반면에 수소를 잃은 저분자 라디칼은 고리화되면서 Nylon의 모노머(Monomer)를 형성한다. 그러므로 외부에서 지속적인 에너지가 공급되면 점차적으로 Nylon 모노머 형성이 가속화되면서 Nylon 열분해 오일 부산물의 주성분은 Nylon 모노머가 된다.

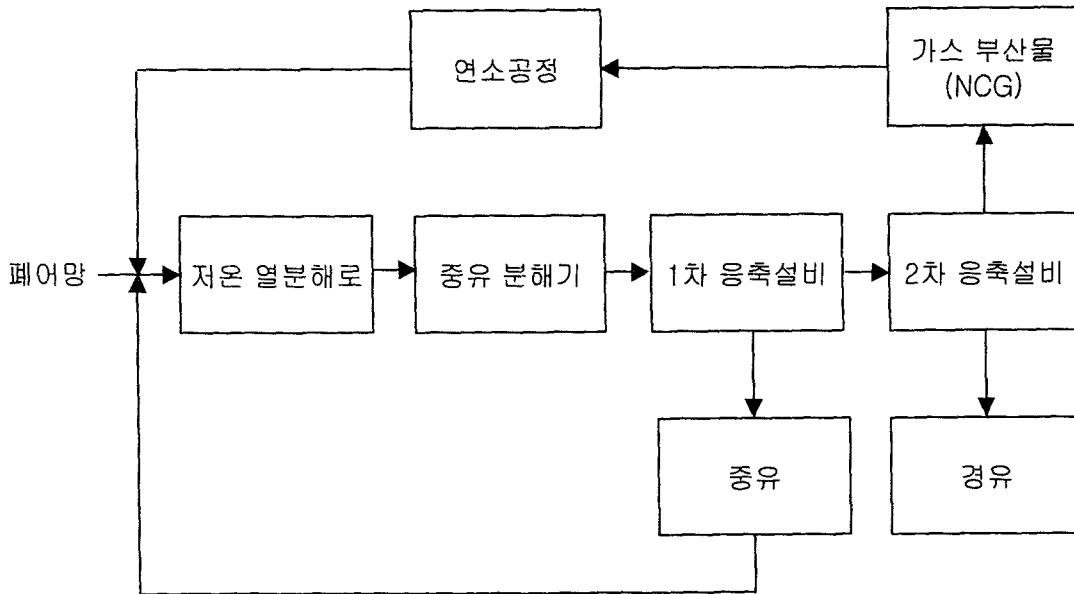
5. 페어망 최적 열분해조건

반응온도가 증가함에 따라 에너지 투입량이 기하급수적으로 감소하는 것이 관찰되었다. 한편 480℃에서부터 에너지 투입량의 감소폭이 크게 줄어들면서 거의 변화가 없는 것으로 드러났다. 비록 고온일수록 에너지 투입률은 증가하나, 반응시간이 기하급수적으로 감소하기 때문에 에너지 투입률과 반응시간의 곱으로 표현되는 에너지 투입 총량은 고온으로 갈수록 감소하므로 에너지 효율적인 측면에서는 고온 운전이 유리한 것으로 나타났다.

반면에 오일 생성의 극대화를 위해서는 반응 온도가 낮을수록 유리하나, 400℃ 이하에서는 열분해 반응이 거의 일어나지 않기 때문에 열분해 반응을 진행시키기 위해서는 최소한 400℃ 이상을 유지하는 것이 필요하다. 한편 500℃ 이상에서는 오일 생성이 급격히 감소하기 시작하는 것이 목격되었고 400~500℃에서는 오일 생성율에 큰 차이가 없었다. 따라서 오일 생성 측면에서는 400~500℃ 사이를 설정하는 것이 바람직하다. 그러나 에너지 측면에서는 열분해 온도가 높을수록 유리하기 때문에 에너지와 부산물 생성 측면에서 볼 때 500℃가 최적 온도라고 할 수 있으며, 450~500℃ 정도에서 운전하게 된다면 최적 조건 범위라고 할 수 있다.

6. Pilot 열분해로의 설계 제작 운전

본 연구에 의해 개발된 폐어망 열분해 공정도는 아래에서 보는 것과 같다. Pilot 설비는 기본 형식이 로타리 킬른이며, 폐어망의 원활한 혼합과 이송을 돕기 위해 Screw Extruder가 내부에 장착되어 있다.



2002년 6월에 장치 제작이 완성되었고, 장치 설치 부지 확보 등으로 인하여 동년 7월 22일에 설치되었다. 시운전 과정에서 기계적인 문제점이 발견되었다. Cold-bed 운전 과정에서 발견된 문제점으로 파쇄된 어망이 마치 실처럼 가늘어서 로타리 킬른 벽과 Screw Extruder에 접촉되어 이동 속도가 상당히 저하되는 현상이 관찰되었다. 그러므로, 현재 로타리 킬른 형태의 반응기로는 투입을 위한 폐어망이 일정한 입자 크기가 되지 않고서는 열분해하기 곤란하다는 결론에 도달하였다. 그러므로, 폐어망을 열분해하기 위해서는 폐어망을 일정한 크기 이상의 입자로 파쇄하거나¹⁾, 성형하는 전처리 단계를 거친 다음 투입해야 할 것으로 판단된다. 최소한의 입자 크기는 5 mm 이상이 되어야 한다. 다른 대안으로는 폐어망을 열분해 전에 용융시켜 열분해 반응기에 투입하는 형태를 고려할 수 있다.

PP 순수수지를 투입하여 반응 온도를 전단부에서는 300℃, 열분해 본 반응 구간에서는 500℃를 유지하여 반응시켰다. PP가 투입되어 용융되고, 열분해 본 반응 구간으로 이송되어야 하나, PP 입자들이 용융되는 구간에서 온도 구배가 형성되고, 아래 부분은 PP 용융 슬러리, 최상단부는 PP 순수수지가 존재한다. 그 중간은 용융 중간부산물 존재하는데 용융과정에서 큰 덩어리 형태의 용융 중간산물이 형성되는 것이 관찰되었다. 큰 덩어리의 중간산물이 투입 부분의

1) 폐어망과 로프를 파쇄하게 되면 실처럼 가는 물질의 생성은 피하기 어려움. 그러므로 이를 일정한 크기로 파쇄할 수 있는 특수 설비 개발도 고려해야 함.

막힘 현상을 초래하고, 전체 시스템의 압력 증가를 초래하여 시스템 운전을 중단하였다. 그러므로, 투입부와 용융 구간을 보완할 필요성이 대두되었다.

7. 제언

본 연구개발사업은 폐어망 재활용에 대한 가능성을 제시하였다. 그러나, 아직까지 기술적으로 부족한 면이 많아 개선할 여지가 있고, 기술적 완성도를 높이기 위해 후속 연구가 있어야 할 것으로 판단된다. 폐어망 재활용기술 개발과 관련된 제언은 다음과 같다.

(1) 나일론 어망 제조의 지양

나일론 어망은 질소 성분이 높아 열분해 오일에서도 다량의 질소 성분으로 인하여 연료 오일로서 활용하는데 문제점이 있다. 열분해 이외에도 소각 등의 열처리 기술을 나일론 어망에 적용하게 되면 열처리 과정에서도 NO_x 성분이 배출되므로 처리의 용이성을 고려하여 나일론 재질의 어망은 지양하고, 대체할 수 있는 재질의 개발이 필요하다.

(2) 나일론 어망의 원천 분리 기술 개발

수거된 폐어망 중에서 절반 정도가 나일론 재질의 어망이다. 그러므로, 나일론 어망의 처리는 불가피하다. 소각뿐만 아니라 열분해를 통해서도 나일론 어망의 처리는 부적절한 것으로 드러났다. 전술한 것처럼 열분해에 의해 생성된 오일은 질소 함량이 높아 연료로서 사용하기가 부적합하다. 또한 나일론 성분의 어망이 PP, PE 계통의 폐어망, 로프와 함께 열분해로 유입되면 오일의 질이 저하되므로 연료 오일로서의 사용이 불가능해 질 수 있다. 그러므로, 나일론 어망을 열분해 투입 전에 원천 분리해야 하고, 이러한 기술 개발이 시급하다.

(3) 나일론 어망의 재활용 기술 개발

나일론 어망의 분리가 성공적으로 이루어진다면 이를 재활용할 수 있는 기술의 개발이 필요하다. 이는 나일론을 모노머인 카프로락탐으로 분해하여 회수하는 것이 가장 바람직한 것으로 판단된다. 그러므로, 나일론을 모노머로 분해 회수할 수 있는 기술개발이 시급하다.

(4) 폐어망을 위한 열분해 반응기 개발

파쇄된 폐어망은 실처럼 가늘어서 본 연구를 통해 개발된 반응기에 의해서는 이송의 어려움이 관찰되었다. 따라서 본 반응기를 이용하기 위해서는 일정 크기 입자로 만들어 투입해야 한다. 이는 용융 등의 과정을 거쳐야 되며, 용융된 슬러리의 냉각을 방지하면서 열분해로 투입할 수 있는 형태의 반응기 개발이 필요하다.

본 연구에서 개발한 열분해설비는 폐어망을 열분해하는데 두 가지 문제점이 있는 것으로 드

러났다. 첫째, 파쇄된 폐어망은 실처럼 가늘어서 본 연구를 통해 개발한 로타리 킬른 반응기에 의해서는 이송의 어려움이 관찰되었다. 둘째, 폐어망의 용융 과정에서 반슬러리 형태의 물질로 인하여 반응기 내부에서 막힘 현상이 발생한다. 그러므로, 폐어망은 용융 등의 과정을 거쳐야 되며, 용융된 슬러리의 냉각을 방지하면서 열분해로에 투입할 수 있는 형태의 반응기 개발이 필요하다. 이는 1년 동안의 단기 과제로 진행하기보다는 2~3년 정도 과제로 내실있게 진행하는 것이 필요하다. 이럼으로써 명실상부 폐어망을 재활용할 수 있는 설비의 개발 보급이 가능하리라 예상된다.

V. 연구개발결과의 활용계획

1. 폐어망 재활용기술로 적용 보급

폐어망을 열분해하면 가스, 오일, 촉의 부산물이 생성된다. 가스 부산물의 주성분은 연료로서의 가치가 탁월한 CH₄와 CO가 생성되며, 오일 또한 연료로서의 가치가 탁월하여 대체 에너지원으로 사용될 수 있고 정제 공정을 거쳐 BTX(Benzene, Toluene, Xylene), Limonene 등의 고부가가치 부산물을 생성할 수 있다. 한편 촉 부산물은 연료뿐만 아니라 카본 블랙 및 활성탄의 원료로서 사용될 수 있다. 또한 소각과 달리 방지설비가 필요없어 기초 설비 투자가 저렴하고, 차지하는 부지면적도 훨씬 적다. 여러 장점으로 인하여 본 연구개발 과제에서 개발한 기술이 폐어망 재활용기술로 적용 보급될 수 있다고 판단된다.

2. 해양환경의 개선으로 인한 어민의 경쟁력 증대

폐어망으로 인해 해저생태계의 오염은 물론 각종 해난사고가 야기되고 있을 뿐만 아니라 조업마저 위협을 받고 있는 실정이다. 어업용 폐어망을 환경친화적으로 처리함으로써 해양생태계는 물론 운항조건 및 조업환경을 개선하여 어민의 경쟁력을 증대시킬 수 있다.

3. 어민의 소득 증대

폐어망 열분해 시설가동으로 파생되는 수익은 어민에 환원될 수 있도록 관련 제도 등을 개선하여 어민소득을 증대시킬 수 있다. 또한 폐어망의 안정된 처리기술의 정착으로 무단 방치되어 있는 폐어망을 회수 처리할 수 있고, 회수하는 어민에게는 인센티브를 제공할 수 있어 어민전체의 소득이 증대될 것이다.

4. 폐어망의 원천적 감량화 및 재활용

열분해에 의해 폐어망을 재활용하기 때문에 최종 처리되는 폐어망의 양을 원천적으로 줄일 수 있어 정부에서 추진하는 폐기물관리정책의 목표에서 우선 순위를 차지하고 있는 폐기물 최소화, 자원화 정책과도 부합된다. 열분해는 어떤 폐기물 처리기술보다 환경친화적인데, 폐기물에서 에너지를 생산함으로써 그 만큼의 자원을 자연에서 얻기 위해 환경이 파괴되는 것을 막을 수 있기 때문이다.

S U M M A R Y

This research was designed to develop a pyrolysis process to convert spent fishing ropes and nets(SFRNs) into valuable by-products: gas, oil, and char. It is expected that more than 2 million tons of SFRNs have been wasted in the sea near Korea. The SFRNs have been known to cause serious environmental problems. Thus, this research was initiated to help to solve the environmental problems caused by the SFRNs by means of recycling the troublesome wastes.

This research was composed of three stages: (1) the first stage was carried out to investigate the basic characteristics of pyrolysis of SFRNs, (2) the second stage was target to optimize the process, and (3) the objective of the third stage was to design, manufacture, and operate small-scale plant.

For the first stage work, basic physico-chemical properties of SFRNs were evaluated. The pyrolysis kinetics was estimated with Thermogravimetric Analyzer (TGA) and the characteristics of pyrolysis by-products were investigated. The SFRNs were composed of 89.1% combustibles which were mainly accounted for by 45% polypropylene(PP) spent ropes(PPSFRs), 23% polyethylene(PE) spent fishing nets (PESFNs), and 21% nylon(NY) spent fishing nets(NYSFNs). The amount of residual inorganic substances on the SFRNs were 7.429mg/g among which chloride ion represented over 60%. The residual metal components in SFRNs rarely affected the pyrolysis kinetics of SFRNs. Pyrolysis reaction rates of SFRNs are quite sensitive to temperature variation due to their high activation energies(~ 200 kJ/mol). The pyrolysis by-products of SFRNs were composed of $\sim 70\%$ oils, $\sim 25\%$ gases, and $<5\%$ chars. The oil by-products demonstrated the heating value of 10,365 kcal/kg and some oils remained as wax forms at higher heating rates than 5°C/min. The viscosity of oil by-products decreased with decreasing heating rates. Char by-products of PPSFRs and PESFNs were mainly composed of inorganic substances related to metal ions of marine origin, while those of NYSFNs were accounted for by inorganic substances as well as organic substances of high carbon and nitrogen content. Also, the pyrolysis mechanisms were investigated. For the experiments, dynamic operations were carried out under nitrogen atmosphere at a heating rate of 5°C/min from room temperature to 600°C where the samples were pyrolyzed for 30min. The pyrolysis of PP-based spent fishing rope

was initiated by β -scission on C-C bond attached by methyl functional group. Radicals formed by β -scission may consecutively undergo one of the following reactions: hydrogen addition reaction, hydrogen abstraction reaction, radical rearrangement and intermolecular recombination, to produce alkane and alkene. The attached methyl groups allows various possibilities of cleavage and recombination, resulting in producing a variety of isomers. Likewise, the pyrolysis of PE-based spent fishing nets is initiated by random β -scission. Alkane is generated as a result of hydrogen abstraction reaction by a radical from the other radical which is recombined to give 1-alkane after losing hydrogen. The pyrolysis of nylon is accounted for by depolymerization processes to generate monomers(caprolactam). Some monomers are dehydrated to allow capronitrile or are converted to 2-methylene-4-pentenenitrile via rearrangement and dehydration. Caprolactam as well as mononitriles represent about 70% of oil by-products. The rest of them would be accounted for by incomplete thermal degradation products such as dimers, trimers, and tetramers. Also, significant amount of decomposed substances were observed. They might be formed during the course of fractional distillation of high temperatures.

For the second stage work, the process optimization was sought for the purpose of obtaining the oil by-products as much as possible and reducing the input energy. It was expected that optimal temperatures for maximizing oil by-products and minimizing the energy input range from 450 to 500°C and the reaction time was estimated to be less than 10 min. For the commercial scale operation, the reaction time, however, may be higher than the proposed 10 min due to packing effect and size effect. Thus, the reaction time for the commercial operation would be about 30 min. For the last stage work, a small scale plant was designed, manufactured, and operated. A rotary kiln reactor with a screw extruder was developed and was operated for one month. Two problems were identified during the test operation: (1) the samples were not transported from the input section to main reaction section because of improper designing of screw feeder and (2) very high viscous sludge was formed at the beginning of melting and it clogged the reactor. It was necessary to run the reactor more extensively to resolve the mechanical and operational problems.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	25
1. Research necessities	25
2. Research objectives and contents	27
Chapter 2. Present status of research and development of pyrolysis	29
1. Present status of pyrolysis research and its obstacle	29
Chapter 3. Results and discussion	34
1. Physico-chemical characteristics of spent fishing ropes and nets	34
2. Pyrolysis kinetic model of spent fishing ropes and nets	40
3. Characteristics of pyrolysis by-product	72
4. Decision of pyrolysis reaction mechanisms of spent fishing ropes and nets	92
5. Decision of optimal pyrolysis condition	104
6. Design, manufacturing, and operation of pilot plant	112
7. Conclusions	139
Chapter 4. Achievement degree of research objectives	146
Chapter 5. Application plan of research	149
1. Expectation of research	149
2. Application plan	151
Chapter 6. References	152

< 목 차 >

제 1 장. 연구개발과제의 개요	25
1절. 연구의 필요성	25
2절. 연구의 목표 및 내용	27
제 2 장 국내외 기술개발 현황	29
1절. 국내·외 관련기술의 현황과 문제점	29
2절. 앞으로의 전망	29
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	34
1절. 페어망 물리·화학적 특성	34
2절. 페어망 열분해 동역학 및 반응모델	40
3절. 페어망의 열분해 부산물의 특성 분석	72
4절. 페어망의 열분해 기작 규명	92
5절. 최적 열분해 조건 결정	104
6절. Pilot Plant의 설계·제작·운전	112
7절. 결론 및 제언	139
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	146
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	149
1절. 연구개발로 인한 기대효과	149
2절. 활용방안	151
제 6 장 참고문헌	152

<표목차>

<표 2-1> 국내외 기술수준 비교표	32
<표 3-1> 인양된 폐어망의 성상별 중량 및 비율	34
<표 3-2> 어망과 폐어망의 겉보기 밀도	35
<표 3-3> 어망과 폐어망의 삼성분 분석 결과	37
<표 3-4> 어망과 폐어망의 공업분석 결과	37
<표 3-5> 어망과 폐어망의 원소분석 결과	38
<표 3-6> 어망과 폐어망의 측정 및 계산 발열량	40
<표 3-7> PP, PE, Nylon 순수수지, 어망, 폐어망의 질소 및 이산화탄소분위기에서의 분해 시 작온, 최대분해온도 및 최대분해율	45
<표 3-8> PP, PE, Nylon 순수수지, 어망, 폐어망의 질소분위기에서의 동역학변수값	48
<표 3-9> PP, PE, Nylon 순수수지, 어망, 폐어망의 이산화탄소 분위기에서의 동역학변수값	49
<표 3-10> 질소 및 이산화탄소 분위기에서의 온도별 어망과 폐어망의 열분해 시간 비교	54
<표 3-11> 질소분위기에서 승온율별 PP, PE, Nylon 순수수지, 어망, 폐어망의 부산물 생성 비 율	78
<표 3-12> 질소 분위기에서 어망과 폐어망의 열분해 오일 부산물의 승온율에 따른 원소 성분 분석치	80
<표 3-13> 오일 부산물의 점도 및 냉각 후의 최종 생성 상태	81
<표 3-14> 질소 분위기에서 폐어망 열분해에서 생성된 오일 부산물의 발열량	82
<표 3-15> 가스 부산물의 원소 조성(질소분위기)	82
<표 3-16> 폐어망 종류별 최악의 삼성분 및 발열량(질소분위기)	84
<표 3-17> PE와 Nylon 열분해 최악의 금속성분 중량비(질소 분위기)	85
<표 3-18> 이산화탄소분위기에서 승온율별 PP, PE, Nylon 어망 및 폐어망의 부산물 생성 비 율	88
<표 3-19> 질소 및 이산화탄소 분위기에서의 승온율에 따른 폐어망의 열분해에 의한 부산물 비율	89
<표 3-20> 이산화탄소 및 질소 분위기에서 폐어망 열분해 오일의 발열량값	89
<표 3-21> 상업용 오일과 폐어망 열분해 오일의 특성 비교	91
<표 3-22> PP 어망 및 폐어망 열분해 오일의 분별 증류된 양 및 비율	93
<표 3-23> PP 폐어망 열분해 오일의 GC 결과	95
<표 3-24> PE 어망 및 폐어망의 분별 증류 조건	97
<표 3-25> PE 어망과 폐어망의 오일 부산물의 분별 증류 성분의 탄소수 분포	98
<표 3-26> Nylon 폐어망 열분해 오일 부산물의 분별 증류 성분의 주요 구성 성분	102
<표 3-27> 열분해 온도에 따른 에너지 요구량	111
<표 3-28> 폐플라스틱 열분해로의 비교	116
<표 3-29> 열분해 반응기의 장단점 분석	117
<표 3-30> 열분해로 선정 기준 및 항목	117

<표 3-31> 열분해로의 평가	118
<표 3-32> 각종 가스 성분에 대한 활성금속의 산화 활성 서열	131

<그림목차>

<그림 1 > 열분해 반응의 개념도	4
<그림 1 -1> 열분해 반응의 개념도	27
<그림 3 -1> PP, PE, Nylon 순수수지의 질소분위기에서의 TGA와 DTG 결과	43
<그림 3 -2> PP, PE, Nylon 어망의 질소분위기에서의 TGA와 DTG 결과	44
<그림 3 -3> PP, PE, Nylon 폐어망의 질소분위기에서의 TGA와 DTG 결과	44
<그림 3 -4> PP, PE, Nylon 어망의 이산화탄소 분위기에서의 TGA와 DTG 결과	46
<그림 3 -5> PP, PE, Nylon 폐어망의 이산화탄소 분위기에서의 TGA와 DTG 결과	46
<그림 3 -6> Freeman-Carroll's Plot	50
<그림 3 -7> 질소와 이산화탄소 분위기에서의 어망 종류별 반응 온도에 따른 열분해시간 ...	51
<그림 3 -8> 질소와 이산화탄소 분위기에서의 폐어망 종류별 반응 온도에 따른 열분해시간	52
<그림 3 -9> 질소분위기에서 온도별 폐어망의 열분해시간	53
<그림 3-10> 이산화탄소 분위기에서 온도별 폐어망의 열분해시간	54
<그림 3-11> 등온 열천칭기의 개략도	56
<그림 3-12> PP 폐어망의 등온 열분해에 의한 시간에 따른 분해 양상	68
<그림 3-13> PE 폐어망의 등온 열분해에 의한 시간에 따른 분해 양상	68
<그림 3-14> Nylon 폐어망의 등온 열분해에 의한 시간에 따른 분해 양상	69
<그림 3-15> PP 폐어망의 분해구간에서의 실험치와 이론치의 최적합도	69
<그림 3-16> PE 폐어망의 분해구간에서의 실험치와 이론치의 최적합도	70
<그림 3-17> Nylon 폐어망의 분해구간에서의 실험치와 이론치의 최적합도	70
<그림 3-18> 폐어망의 열분해 모델	71
<그림 3-19> 비등온 회분식 반응기의 개략도	75
<그림 3-20> 등온 열분해 장치의 개략도	76
<그림 3-21> 폴리프로필렌(Polypropylene: PP)의 화학구조식	92
<그림 3-22> PP의 열분해 기작	94
<그림 3-23> PE의 구조식	96
<그림 3-24> PE 폐어망 열분해 오일의 GC 결과	99
<그림 3-25> C9 물질과 표준시료의 Mass Spectra 비교	99
<그림 3-26> 1-Nonane과 1-Nonene의 화학구조식	100
<그림 3-27> PE의 열분해 기작	101
<그림 3-28> Nylon의 구조식	102
<그림 3-29> Nylon의 가설적 열분해 반응 기작	103
<그림 3-30> 나일론 모노머의 가설적 열분해기작	104
<그림 3-31> 열분해 온도에 따른 총 에너지 투입율	112
<그림 3-32> Hamburg Process의 공정 흐름도	113
<그림 3-33> Hamburg Process의 물질수지도	114
<그림 3-34> 아헨공대의 혼합 폐플라스틱 열분해 장치	115

<그림 3-35> 페어망 열분해 공정의 개략도	122
<그림 3-36> 버너의 가열 형태	128
<그림 3-37> 촉매산화장치	129
<그림 3-38> 고체 촉매의 표면에서의 산화반응현상	130
<그림 3-39> 각도와 회전속도에 따른 체류시간	133
<그림 3-40> Pilot 열분해로 예상 온도 분포	134
<그림 3-41> 열분해로 내부 온도분포 계산 알고리즘	136

<사진목차>

<사진 3-1> 등온 열천칭기	57
<사진 3-2> 비등온 회분식 반응기	75
<사진 3-3> 등온 열분해 장치	77
<사진 3-4> 촉의 SEM 분석 결과	85
<사진 3-5> PP, PE, Nylon 페어망 열분해 오일	90
<사진 3-6> Pilot 열분해 설비	126

제 1 장. 연구개발과제의 개요

1절. 연구의 필요성

우리나라는 삼면이 바다로 둘러싸인 해양국가로서 수산물은 주요한 자원이며, 수산업은 농업과 함께 주요 산업으로 자리매김하고 있다. 최근에는 WTO의 자유무역 조치, UN 해양법 등으로 인해 수산물시장이 개방되고, 해양분할경쟁시대에 들어갔으며, 산업 및 지적소유권 문제가 중요시되고 있다. 그래서 현재 선진국은 각종 첨단기술을 해양기술과 결합하여 첨단수산기술 및 산업을 개발할 뿐만 아니라 해양환경을 청정한 상태로 유지하기 위한 노력을 경주하고 있다.

그러나 우리나라의 경우는 각종 해난사고와 폐기물의 무단 투기 등으로 해양환경이 날이 갈수록 악화되고 있다. 1996년에 환경부가 한국환경기술개발원에 의뢰하여 전국 1천5백명을 대상으로 실시한 '환경문제에 대한 국민의식 조사' 결과에 의하면, 해양오염에 대한 심각성을 느끼고 있는 사람이 전체 응답자의 80% 이상에 이르고 있다.

최근 어민과의 면담에 의하면 어망이 훼손되어 사용할 수 없는 경우 바다에 그대로 폐기하고 있다고 했으며, 더 큰 문제는 이와 같은 무단 폐기가 당연한 것으로 여기고 있다는 사실이다. 이러한 관행이 수십년 동안 지속되면서 폐어망이 점차 어장 근처에 축적되면서 환경적 피해를 야기하고 있다. 폐어망을 포함한 폐어구류에 의한 구체적인 폐단은 첫째, 폐어망은 난분해성이기 때문에 분해되지 않고 원형 그대로 침적되고, 장기간에 걸쳐 폐기된 것이 축적되어 오면서 양적으로도 무시 못할 정도로 많아져 어장이 황폐화되기 시작하며, 둘째, 어패류의 산란과 서식을 방해하며, 셋째, 해난 사고의 원인²⁾이 되고, 넷째, 어망에 부착된 금속추는 낚 등의 중금속으로 이루어져 있어 해양 오염을 가중시킨다. 이처럼 점차 폐어망에 의한 피해 사례가 보고되기 시작했으며, 해양환경이 악화됨에 따라 생산성도 감소하게 되었다.

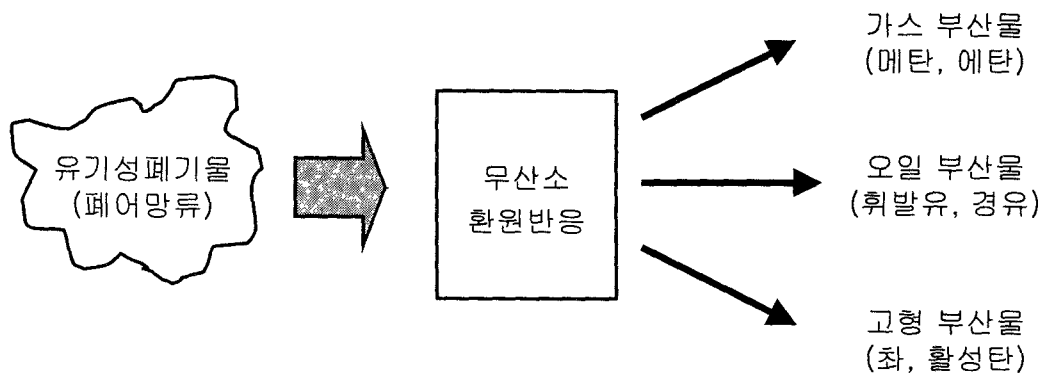
폐어망의 처리는 기존의 대표적 폐기물 처리방법인 소각, 매립, 재활용을 고려할 수 있으나, 모두가 적합하지 않은 것으로 판단된다. 우선 폐어망의 소각은 일반적인 폐합성수지의 소각에서 드러난 문제점인 첫째, 합성수지류의 연소 속도가 빠르기 때문에 공기 전달이 효율적이지 못하면 폐어망류의 적재층 내부에 순간적으로 공기 결핍 현상이 발생하여 불완전 연소되면서 유기성 휘해가스가 다량 발생할 가능성이 높다[1-3]. 또한 폐어망에는 염분의 주성분인 Cl의 함량이 높을 것으로 기대되기 때문에 연소 과정에서 염소와 미연성분이 반응하여 다이옥신이

2 항부로 버린 폐어구들이 항로에 마구 떠돌아 선박 운항에 장애를 초래하고, 야간 작업이 불가능한 사례도 보고되었다. 부산시와 중앙해난심판원에 따르면 해난사고 중 폐어망에 의한 사고는 전체 해난사고의 10%를 차지하고 있는 것으로 알려져 있다.

생성될 가능성이 높다. 둘째, 합성수지류의 빠른 연소로 인한 불완전연소를 방지하기 위해 60~70m/s의 과잉공기를 공급함에 따른 대기오염물질 방지설비의 비대화, 셋째, 폐어망에 부착되어 있는 금속추의 주성분인 납이 고온의 소각과정에서 증발 배출되어 분진, 소각재 등에 포함될 가능성이 높고, 넷째, 발열량이 높기 때문에 소각 온도가 급속히 상승하여 장치의 열부식이 일어나고, 소각재 잔여물이 노벽에 용융 점착되어 소각 효율을 저하시킬 가능성이 높다.

반면에 매립은 생물학적 분해 과정을 거쳐 폐기물을 안정화시키는 방식이나, 폐어망은 생물학적 분해가 되지 않기 때문에 매립에 의한 안정화를 기대할 수가 없고, 염분이 다량 함유된 폐어망을 매립하게 되면 토양오염은 물론 지하수오염 등의 문제가 더욱 가중될 것으로 판단된다. 또한 국토 면적이 협소한 국내의 사정에 비추어 볼 때 매립방식은 비효율적이고 비경제적인 것으로 인식되고 있다. 한편 재활용 방식은 크게 세 방식으로 구분할 수 있다. 첫째, 물질 재활용(Material Recycling), 둘째, 화학재생(Chemical Recycling), 셋째, 연소열을 회수하는 형태의 에너지회수(Energy Recycling)로서 소각이 이 범주에 속한다. 물질 재활용은 다시 두가지 형태로 구분할 수 있는데, 첫 번째 방식은 폐기물을 본래 제품의 원료로 다시 활용하는 형태이고, 두 번째 방식은 폐기물을 다른 제품의 원료로 활용하는 형태이다. 물질 재활용은 폐기물을 지속적으로 재사용할 수 있기 때문에 가장 바람직하나, 재활용 과정에서 2차오염물질이 발생할 수 있고 이로 인해 환경에 미치는 영향이 더 큰 경우가 많다. 또한 오염물질과 불순물을 제거하는 전처리 비용이 높기 때문에 경제성이 떨어지는 것으로 알려지고 있다. 또한 원료로서 재활용하더라도 언젠가는 폐기물이 되기 때문에 최종 처리기술의 개발이 필요하다.

화학재생은 열분해를 의미하는 것으로, 열분해란 <그림 1-1> 보는 것처럼 무산소 조건에서 유기성물질이 외부에서 공급되는 열에 의해 환원 분해되어 고부가가치의 기체, 액체, 고체 부산물로 전환되는 공정이다. 정부에서도 폐합성수지 처리의 대안으로서 열분해를 검토하고 있으며, 폐어망의 열분해기술은 대기오염의 문제를 최소화하며 연료로써 사용 가능한 오일과 가스를 생성할 수 있다는 측면에서 소각이나 매립을 대체할 수 있는 기술로 평가되고 있다. 일본의 경우 향후 폐플라스틱 처리에 있어서 열분해기술을 이용한 에너지회수 비율을 70%까지 끌어올리기 위하여 상당한 연구투자를 진행하고 있다[4].



<그림 1-1> 열분해 반응의 개념도

열분해 반응에 의하여 생성된 오일과 가스성분의 회수율은 폐어망 열분해 기술에 있어서 매우 중요한 부분을 차지하고 있다. 특히 생성된 오일성분은 석유화학 원료로 사용하거나 휘발유나 경유를 대체할 수 있는 상품으로의 개발이 가능하다. 그러나 열분해 공정에 의하여 생성된 오일은 방향족과 지방족 성분의 변화가 크며 품질의 유지관리가 어렵다는 문제점을 해결할 필요가 있다. 한편 폐어망의 열분해는 고부가가치의 오일, 가스 부산물을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 금속추도 원형 그대로 회수 재이용할 수 있다는 커다란 장점이 있다. 따라서 폐어망의 열분해 적용과 함께 이를 바탕으로 고부가가치 부산물의 생성을 극대화하면서 에너지 효율적인 공정을 개발하여 해양오염의 제어는 물론 폐기물을 자원으로 전환할 수 있는 공정 개발이 필요한 시점이다.

2절. 연구의 목표 및 내용

본 연구개발의 최종목표는 어촌에서 발생하는 폐어망을 발생 상태 그대로 저온(600℃ 이하) 열분해할 수 있는 기술을 개발하는 것으로, 전체 부산물의 생성량 대비하여 가스 부산물, 오일 부산물, 찰 부산물은 각각 20%, 70%, 10%를 생성하고자 한다. 생성되는 가스 부산물은 자체 동력으로 활용하며, 오일 부산물에서는 고부가가치 성분을 분리·정제하고, 나머지는 자체 동력 연료로 활용하고자 하는 것이다. 한편 금속추는 재이용할 수 있도록 원형 그대로 회수할 계획이다.

본 연구의 연도별 주요 내용은 1차년도에는 폐어망 열분해 반응 특성에 대한 기초 연구, 2차년도에는 열분해 반응조건의 최적화, 3차년도에는 Pilot plant의 설계 제작 운전으로 구성되어 있다. 자세한 연도별 개발 내용 및 범위는 아래에서 보는 것과 같다.

구 분	연구 개발 목표	연구개발 내용 및 범위
1차 년도 (1999)	페어망의 열분해 반응 특성 연구 조사 및 대기오염물질의 효율적 관리방안 도출	<ul style="list-style-type: none"> · 페어망 관련 기초 조사(자료수집) · 페어망의 열분해 반응 모델 및 동역학 결정 · 회분식 열분해로 설계 제작(시작품 제작 : 10~50g/회) · 페어망의 열분해 부산물 특성 분석 · 페어망의 열분해 기작(Mechanism) 규명 · 대기오염물질의 효율적 관리방안 도출(시작품 : 촉매연소장치 : 1m³/hr)
2차 년도 (2000)	페어망의 최적 열분해 반응 조건 결정	<ul style="list-style-type: none"> · 환경친화적이고 경제적인 최적 운전조건의 결정 · 연속식 열분해로 설계 제작(시작품 제작 : 500g/hr) · 오일부산물 생성 극대화할 수 있는 촉매 공정의 개발 · 왁스 성분의 오일 부산물을 경유로 전환시킬 수 있는 오일 전환기 개발(시작품 제작 : 400g/hr)
3차 년도 (2001)	Pilot 열분해로를 설계 제작 운전하여 상업화를 위한 설계 및 운전조건의 결정	<ul style="list-style-type: none"> · 열분해 연계 공정의 개발 · 환경친화적이고 에너지 효율적인 열분해로 개발 · Pilot 열분해로의 설계 제작 운전(시작품 제작 : 0.2톤/일)

제 2 장 국내외 기술개발 현황

1절. 국내·외 관련기술의 현황과 문제점

1. 폐어구류의 국내·외 처리현황

가. 외국의 경우

선진외국에서 폐어망으로 인한 구체적인 피해 사례가 보고된 경우는 없으나, 해양투기와 관련된 런던협약이 발효되면서 폐기물의 해양투기가 점차 어려워지고 있는 추세이다. 런던협약에 의해 해양투기가 광범위하게 금지되고 있으며, 어망, 로프 등도 해양투기 금지 품목으로 규정되어 있다. 미국의 경우는 해양투기법을 제정하여 해양투기에 대한 기준을 설정하였고, 해양투기를 위한 기준은 첫째, 인체 건강에 위해 가능성 여부, 둘째, 경제성 여부, 셋째, 해양 자원에 미치는 영향 여부 등으로 환경보호청(EPA)에서 종합적으로 검토하여 투기 여부를 결정하고 있다[5,6]. 미국에서는 폐어망의 해양투기는 엄격히 규제하고 있으며, 연안수비대에서 폐기물의 해양투기 및 단속을 실시하고 있으며[6,7], 폐기물의 해양투기가 적발되는 경우에는 벌금과 운행 금지 등의 강력한 조치를 취하고 있다. 영국, 북유럽 등의 전통적인 해양국가에서도 폐어구류의 해양투기를 엄격히 규제하고 있으며, 폐어구류 처리현황을 해양환경 주무 부서에 제출하게 되어 있다. 한편 폐어구류가 임의로 유실되는 경우에는 일정 처리비용을 정부에 납부하도록 하여 폐어구류의 회수 처리비용을 확보하고, 폐어구류의 해양투기를 원천적으로 줄이려고 노력하고 있다. 일본의 경우는 폐어망의 해양투기에 대한 감시와 단속을 벌이고 있었으나, 폐어구류의 임의 유실 등에 대해서는 통제가 적은 편으로 그 동안 많은 양의 폐어망을 포함한 폐어구류가 해양에 투기된 것으로 알려지고 있다. 최근 폐어망 등의 폐기물이 근해 어장을 황폐화하고 있음을 인지하고 관련 규제 방안을 제정하려는 움직임이 있다.

결론적으로 선진국에서는 유류의 해양유출과 관련되어 감시 및 방제 시스템이 잘 구축되어 있으나, 폐어구류의 해양투기를 집중적으로 관리할 수 있는 시스템이 갖추어져 있지는 않다. 단지 일부 유럽국가에서는 폐어구류의 발생량에 대한 자료를 어민이 자발적으로 보고하고 있으며, 어민이 회수한 폐어구류는 무료로 정부에서 수거 처리하고 있다. 단지 임의 유실되는 경우에는 회수 처리비용을 어민에게 부과하여 폐어구류의 해양투기를 줄이려는 정책을 마련하고 있다. 점차 런던협약에 근거하여 폐기물의 해양투기가 힘들어지고 있으며, 전세계적으로 하수슬러지 등의 해양투기가 원천적으로 금지되는 추세이므로 폐어구류의 해양투기 금지를 위한 보다 획기적인 정책을 선진국에서는 현재 개발하고 있는 중이다.

이러한 관점에서 비추어 볼 때 국내에서 현재 무방비 상태로 해양에 폐기되고 있는 폐어망을 포함한 폐어구류의 적절한 회수 처리가 시급한 실정이며, 이를 위한 현실적이고 구체적인 방안의 수립이 필요한 시점이다.

나. 국내의 경우

외국과 달리 우리의 경우처럼 폐어망에 의한 피해가 표면으로 드러난 이유는 상대적으로 작은 어장에서 오랜 기간 동안 집중적으로 어획 활동이 이루어졌으며, 그동안 폐어망의 해양투기에 대해 전혀 규제가 없었기 때문으로 판단된다. 또한 최근 폐어망에 의한 해양오염이 사회 문제시되면서 관심을 끌기 시작했으나, 본격적인 처리방안에 대한 연구가 이루어진 사례는 없었으며, 일부 지역에서 폐어망에 따른 피해 사례와 침체량 정도를 추정하는 조사는 있었다. 그러나 폐어망의 환경친화적 관리방안에 대한 구체적인 연구는 전혀 이루어지지 않았을 뿐만 아니라 폐어망의 연간 발생량, 침체량 등에 대한 기초적인 통계자료조차 없는 실정이다

2. 국내·외 관련기술의 현황과 문제점

폐어망을 처리하기 위해 열분해기술을 도입·적용한 사례가 국내·외를 총망라하여 보더라도 전혀 없기 때문에 검토 분석할 수는 없으나, 어망 자체가 합성수지 제품이고 선진국에서는 폐합성수지의 열분해에 대해 오래 전부터 연구개발해 왔기 때문에 본 절에서는 폐어망 열분해기술 대신에 폐합성수지의 열분해 처리기술에 대해 검토 분석하였다.

폐합성수지의 열분해는 전통적으로 독일과 일본이 앞서 있는 상황인 반면에 미국에서는 폐기물 대부분을 매립하고 있고 자원 재활용에 대한 급박감이 사회적으로 형성되어 있지 않아 열분해 기술에 대한 관심 및 개발이 상대적으로 저조한 편이다.

열분해 관련 국내 기술현황은 학계, 연구소, 민간업체로 구분할 수 있으며, 첫째, 학계에서의 열분해 관련 연구는 단발성이었고, 폐합성수지, 페타이어 관련 연구가 90년대 초반에 진행되었으나, 실험실 수준에 불과하였다. 상당히 많은 대학(10여곳)의 교수들이 열분해에 관심을 갖고 연구를 시작하였으나, 단기성 과제로 끝나고 지속성있는 연구는 진행하지 못했다. 최근 한림대학교의 열분해연구실에서 열분해 관련 전문성을 표방하여 병원폐기물 열분해, 폐종이 열분해, 폐활성탄의 열재생, PVC 열분해 등의 열분해 관련 연구를 연속성있게 진행하고 있는 실정이다. 둘째, 연구소는 국립환경연구원이 1980년 중반에 페타이어, 폐고무튜브, 폐폴리우레탄, 폐가죽, 폐유슬러지, 폐카세트 테이트 등을 대상으로 충전관을 이용한 실험실 규모의 연구를 시행하였고, 0.97m³의 분해조를 이용한 Pilot 규모의 실험도 행하였다. 온도, 가열속도에 따른 생성물 수율 변화와 가스, 오일, 최악 성분 분석, 생성물의 활용성, 경제성을 검토하여 열분해의 가

능성을 제시하였다. 한국에너지기술연구원은 근 10년 동안 폐플라스틱 열분해와 관련된 연구를 지속적으로 진행하여 왔으며, 국내 열분해 기술을 선도하는 그룹이다. 그러나 독일의 Kaminsky 교수팀이 이미 개발한 유동층 폐합성수지 고온 열분해 공정과 유사하여 다소 독창성이 결여되었다고 판단된다. 한편 Kaminsky 교수팀이 개발한 공정 일부는 특허로 보호받기 때문에 한국에너지기술연구원에서 개발했다는 유동층 고온 열분해기술을 국내에 적용하는 것이 법적으로 문제가 될 수 있다고 판단된다. 그러므로 독일 기술의 종속적인 양상을 보이고, 그들의 기술을 소개하는 수준에 그칠 수도 있다. 셋째, 민간업체는 대기업으로 S건설에서 A대학교와 공동으로 90년대 초에 하수슬러지 열분해 기술개발을 추진하였고, Pilot Plant도 설치·운전하였으나 상용화되지는 못했다. 최근 대기업인 D건설, K건설, S건설 등이 생활폐기물의 소각 대안으로서 독일의 열분해 기술 도입을 추진하고 있으나, 기술 개발 등을 통한 지속적 노력이 없었기 때문에 기술적으로 취약하고 종속적인 상황이다. 중소기업으로는 몇 군데에서 열분해기술을 상업화하려고 추진하였으나, 기술력과 자본력이 취약하여 대부분이 실패하였다. 한편 정경산업(주)이 거의 유일하게 지난 11년간 전문성을 지니면서 열분해 기술 개발에만 전념해 왔으며, 전남 강진에 2톤 규모의 회분식 Pilot Plant를 설치 운영하고 있다. 그러나 기술력이 떨어지고 지속적으로 연구개발할 여건이 되지 못하여 열분해기술을 상업화하지는 못했다.

한편 열분해 관련 국외 기술은 독일과 일본이 앞서고 있다. 특히 독일은 폐합성수지 열분해와 관련된 기술을 오래 전부터 발전시켜 왔으며, 함부르크대학의 Kaminsky 교수를 중심으로 유동상을 이용한 중·고온 열분해기술을 개발했으며, 이외에도 대표적인 공정으로 아헨대학, 베바오일, GMU, CET GmbH, PKA 등을 꼽을 수 있다. 일본은 촉매열분해를 이용하여 폐합성수지로부터 석유화학연료를 얻는 것에 연구의 목표를 두고 발전시켰으며[3] 크게 이화학연구소-USS계열과 북해도 공업기술연구소-후지 리사이클사 계열의 두가지가 있다. 독일은 열분해 부산물을 직접적으로 에너지로 활용하는 것에 초점을 두고 있으며 일본은 생성 부산물을 고부가가치 석유화학에너지로 전환하는 것에 치중해 왔다. 즉 일본은 연료로서 가치가 저하되는 1차 열분해 산물인 지방족 화합물을 촉매반응으로 휘발유, 등유로 전환하는데 목표를 두고 연구개발을 진행해 왔다. 현재까지의 기술수준이나 상황을 분석하면 대규모 상용화가 되어 운영되고 있는 독일의 열분해기술 수준이 가장 앞서 있지만, 열분해를 통해 폐기물을 양질의 가솔린으로 전환하는 것이라고 본다면, 석유화학연료의 생산에 목표를 두고 진행되는 일본식 공정이 향후 열분해 기술의 방향이라고 판단된다.

국내 기술의 문제점은 반응조건에 따른 열분해 부산물의 생성에만 초점을 맞추었고, 기초적이고 체계적인 연구가 미미하여 유용한 부산물의 생성을 극대화하면서 에너지 효율적인 반응조건 및 설계인자를 도출하지 못하고 있다. 선진국의 기술을 모방하기 때문에 기술의 경쟁력이 취약한 것이 커다란 문제점이라고 할 수 있겠다. 특히 촉매를 이용한 저온 열분해기술이 세계적으로 각광받고 있으나, 우리나라는 이에 적절히 적응하지 못하고 구세대 기술로 여기고 있는

고온 열분해기술에 아직도 집착하고 있는 실정이며, 이것이 현재 국내 열분해기술 수준의 현주소이다.

한편 국외 기술 개발의 문제점도 열분해 동역학과 반응 기작 등에 대한 기초적인 연구가 부족하여 기술 개발의 한계에 부딪혔으며, 이를 해결하기 위해 지난 몇 년간 이론적인 연구가 활발히 진행되고 있는 상황이다.

<표 2-1> 국내외 기술수준 비교표

국 가	기 술 수 준
한 국	<p>· 초보단계</p> <p>폐합성수지의 열분해에 대한 연구가 약 8년전부터 학계와 국책연구소를 중심으로 진행되고 있으나, 선진국 특히 독일의 열분해기술을 모방하는 수준이고, 독창적이며 기술집약적인 형태의 시스템을 개발하고 있지 못하고 있는 실정이다. 현재는 에너지기술연구소를 중심으로 열분해 반응 조건에 따른 부산물의 생성량 및 종류를 조사하는 수준이며 지속적인 연구개발에 대한 지원이 필요한 시점이다.</p>
독 일	<p>· 상업화 단계</p> <p>여러 형태의 열분해기술이 경쟁적으로 개발되었으며, 그중에 일부는 상업화되었고, 나머지는 아직까지 개발단계에 있으나, Pilot 규모가 성공적으로 수행되고 있어 곧 상업화될 것으로 알려지고 있다. 특히 상업화된 기술은 저온반응을 1차적으로 진행시켜 혼합 폐합성수지에서 HCI을 제거한 후에 고압에서 수소를 주입시키는 수소화 공정을 개발하여 1996년 연간 약 80,000톤 처리규모의 공장을 증설 가동하고 있다. 한편 함부르크대학에서 개발한 폐합성수지 열분해 공정을 확대시킨 연간 5,000톤 처리규모의 준 상용공장이 에벤하우젠(Ebenhausen)에 위치한 ABB(Asea Brown Boveri)사에 설치된 것으로 알려지고 있다.</p>
일 본	<p>· 상업화 직전 단계</p> <p>일본의 폐합성수지 열분해기술은 오일 부산물의 생성을 극대화하기 위한 것으로 저온에서 반응시켜 오일의 생성을 높이고, 생성된 왁스 성분의 오일은 제오라이트 등의 촉매로 반응시켜 경유로 만드는 유화기술이다. 특히 북해도 기술 공업연구소에서 개발한 폐합성수지 열분해 유화기술은 후지리사이클사에 이전시켰으며, 현재 기옥현 보천시 지방자치단체와 병고현 상생시 클린 제펜 센터에 처리능력 연간 500톤급 시범 플랜트를 설치하였다. 본 설비가 성공적으로 운영되고 있어 곧 상업화할 계획인 것으로 보고되고 있다.</p>
미 국	<p>· 개발단계</p> <p>1970년대 도시쓰레기를 열분해하는 공정이 개발되어, 소위 Garrett 공정과 Landgard 공정의 대규모 처리설비가 설치 운영되었으나, 자원 및 에너지 회수 등이 기대에 미치지 못하여 실패하였다. 따라서 그 이후에는 열분해에 대한 관심과 기술개발이 주춤한 상태에 있으며, 폐합성수지의 대부분은 매립처리하고 있으며, 일부는 원료로서 재활용하고 있는 정도이다. 최근에 위스컨신대학 등에서 열분해 기술을 개발하고자 시도하고 있으며, 국립연구소 등에서도 폐합성수지 열분해기술을 실험실 수준에서 추진하고 있는 것으로 알려지고 있다. 그러나 가스화 기술 등이 세계 첨단이기 때문에 적극적으로 추진하게 된다면 곧 상업화시킬 가능성이 높다고 판단되나, 현재까지는 폐합성수지 열분해의 필요성이 대두되지 못하고 있는 상황이다.</p>

2절. 앞으로의 전망

폐기물 처리의 방향은 재활용을 극대화하여 폐기물 발생을 최소화하는 것이며, 이러한 관점에서 본다면 열분해는 차세대 신기술로서 부상할 것이며, 향후 지속적으로 발전될 것으로 판단된다. 특히 앞으로 열분해 기술은 특정 분야에 적용하기 위해 집중적으로 개발될 것으로 판단되며, 그 분야는 첫째, 발열량이 매우 높은 폐기물 처리, 즉 폐합성수지류, 고무류, 폐유 등이 대표적인 예로 소각처리가 힘들뿐만 아니라 열분해 생성물의 질이 높아 에너지 회수의 관점에서 유리하다. 둘째, 금속의 회수, 특히 고가의 비철금속이나 귀금속 회수에 적용될 수 있다. 셋째, 방사성 물질이나 할로젠 화합물 등 이차오염의 가능성이 높은 폐기물의 처리 분야에 적합하고, 넷째, 유해폐기물 처리에도 각광을 받을 것이다.

향후 개발이 진행될 열분해 기술은 반응 온도를 낮추고, 오일 생성을 높일 수 있는 촉매 기술이며, 폐합성수지 열분해(특히 PE)에서 생성되는 왁스의 중유를 고품질의 경유로 전환시킬 수 있는 공정 개발이다.

특히 폐어망은 합성수지가 주성분이기 때문에 열분해하기 적절하고, 해양폐기물의 처리방향인 환경친화적이고 경제성이 탁월한 재활용 방법으로도 적합하다. 그러나 폐어망 열분해에서 기술적으로 문제가 될 수 있는 것은 생성 오일의 대부분이 중유로서 온도가 떨어지면서 응고되어 열분해시설의 관을 폐쇄시키고, 나아가서는 전체 시스템을 실패시킬 소지가 높다. 그러므로 왁스 성분의 중유를 고부가가치 경유로 전환시킬 수 있는 촉매기술을 개발하는 것이 필요하며, 이는 선진국의 열분해기술의 개발 방향과도 일치한다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

1절. 폐어망 물리·화학적 특성

1. 폐어구류의 성상별 발생비율

강원도 고성군의 해양출장소에서 수거한 폐어구류는 주로 어망과 로프로 이루어져 있고, 그 외의 폐기물은 매우 적은 양으로 나타났다. 인양된 폐어망류의 대표성을 유지하기 위해 수거된 전체 폐어구류의 임의 세 부분에서 시료를 20kg씩 60kg 채취하였고, 이를 다시 균일하게 혼합한 후 최종적으로 20kg의 시료를 선정하여 성상을 분석하였다. 폐어구류의 가연성분은 페로프, 폐어망, 부표로서 전체의 89.1%를 차지하고 금속추 등의 불연성분은 10.9%를 차지한다.

로프의 재질이 폴리프로필렌(Polypropylene: 이하 PP)으로 구성되어 있어 폐어망을 수거시 PP 성분이 가장 많이 출현할 것으로 판단된다. 한편 어망의 재질은 로프와 마찬가지로 합성수지계열이며, 폴리에틸렌(Polyethylene: 이하 PE)과 나일론(Nylon)이 주성분이다. 인양된 폐어망 중에서 PE와 Nylon계열이 거의 유사한 비율이었으며, 페로프, 폐어망 등의 합성수지가 전체 발생량의 89%로 대부분을 차지하고 있다. 금속추의 발생량은 7.8%로 페로프, 폐어망 다음으로 높았으며, 금속추의 주성분은 납으로 이루어져있다. 한편 흙, 돌 등의 불연성분은 3.2%로 기대했던 것 보다 상당히 낮은 편이고, 부표로 사용되는 스트로폼은 중량 측면에서는 0.5%를 차지한다. 부표는 가볍기 때문에 부유하는 특성을 지니고 있어 자체적으로 침적될 수는 없다. 단지 폐어망류에 부착되어 있는 부표가 폐어망류와 함께 침적되는 경우 폐어구류 수거시 출현할 수 있다. 또한 부표는 겉보기 밀도가 낮기 때문에 중량은 낮은 편이나, 그 부피는 상대적으로 높다.

<표 3-1> 인양된 폐어망의 성상별 중량 및 비율

종 류		중량(g)	비율(%)
페로프	PP 계열	9,660	45.02
폐어망	PE 계열	4,880	22.75
	Nylon 계열	4,465	20.81
	소 계	9,345	43.56
금속추(납)		1,665	7.76
불연분(흙, 돌, 기타)		675	3.15
부 표(스트로폼)		110	0.51
합 계		21,455	100.0

2. 폐어망의 걸보기 밀도

걸보기 밀도는 폐어망의 수거에서부터 처리까지의 전과정 동안에 폐어망을 관리해야 할 설비 등의 규격 등을 결정하는데 필요한 기초 자료이다. 폐어망 등의 폐기물 걸보기 밀도를 측정하는 방법은 용기법, Car법, 그리고 Box법 등이 표준화되어 있으며 본 연구에서는 용기법으로 결정하였다. 용기법의 실험방법은 부피를 정확히 알고있는 용기에 시료를 담고 30cm 높이에서 3회 낙하시킨 후 표시된 눈금보다 시료의 높이가 낮아지면 시료를 표시된 눈금까지 추가한 후 30cm 높이에서 다시 떨어뜨린다. 이와 같은 조작을 반복해서 눈금의 변동이 없을 때 무게를 측정한 후 걸보기밀도를 구한다.

본 걸보기 밀도 조사를 위해서 폐어망을 1~5cm 크기로 잘게 파쇄한 후에 시행하였으며, 조사된 폐어망의 걸보기 밀도는 5회 측정하여 <표 3-2>에서 보는 것과 같이 평균치를 결정하였다. PE와 나일론 원료의 걸보기 밀도가 물과 유사한 것과 달리 어망과 폐어망의 걸보기 밀도는 물의 약 1/5 수준으로 물에 용이하게 부상할 수 있음을 알 수 있다. 이는 어망의 특성상 걸보기 밀도를 낮게 유지하는 것이 필요하기 때문으로 판단된다. 한편 폐어망의 걸보기 밀도가 신어망과 비교하여 약 1~2% 정도 높으며, 이는 염분 등이 폐어망에 내재되어 있기 때문으로 추정된다. 그러나, 그 값의 변화가 크지 않아 염분 등에 의한 걸보기 밀도 증가는 크지 않은 것으로 판단된다.

<표 3-2> 어망과 폐어망의 걸보기 밀도

항 목		걸보기 밀도 (kg/m ³)	비 고
어망	PP	176.85±0.04	PP 원료의 걸보기 밀도는 910 kg/m ³
	PE	173.91±0.29	PE 원료의 걸보기 밀도는 950 kg/m ³
	Nylon	214.84±0.06	Nylon의 원료 걸보기 밀도 는 1,140 kg/m ³
폐어망	PP	172.56±0.05	-
	PE	175.07±0.48	
	Nylon	219.23±0.03	

3. 삼성분 분석

삼성분이란 수분, 가연분, 회분을 의미하며, 회분은 불연성분으로서 연소되지 않고 남게 되는 잔여물이며 무기물질로 구성되어 있다. 삼성분 분석 방법은 폐기물공정시험법에 근거하여 다음과 같이 분석하였다.

가. 수분

폐어망을 1~5cm 크기로 절단한 후 무게를 측정한다. 무게를 알고 있는 도가니에 시료를 넣고 전체 무게를 측정한다. 측정된 시료를 $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ 로 유지되는 건조기에 넣어 무게가 변하지 않을 때까지 4시간 동안 건조시키고, 시간이 경과한 후 황산데시케이터에 넣어 방냉시킨 후 질량을 측정하고 건조 전후의 질량 차이로 수분함량을 계산한다.

나. 회분

수분측정을 마친 시료를 muffle furnace에 넣고 $600\pm 25^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 강열시킨다. 강열 후 황산데시케이터에서 방냉시킨 후 무게를 측정하고 강열 전 후의 질량 차이에 의하여 회분량을 계산한다.

다. 가연분

폐어망은 가연분, 수분, 회분의 삼성분으로 구성되어 있기 때문에 가연분의 중량 분율은 전체에서 (가)와 (나)에서 구한 수분 및 회분 중량 분율을 빼 주는 것에 의해 결정할 수 있다.

<표 3-3>은 어망과 폐어망의 삼성분 분석 결과로서 폐어망의 경우도 수분함량이 상당히 낮았으며, 이는 폐어망의 보관 과정에서 수분이 증발 제거되었기 때문으로 추정된다. 폐어망의 회분과 수분함량이 낮은 반면에 가연성분의 함량이 상당히 높은 것으로 미루어 열분해하기에 적합함을 알 수 있다. <표 3-3>에서 보는 것처럼 폐어망의 회분량이 신어망 보다 1% 정도 증가되었으며, PE 폐어망의 경우는 100kg의 어망 대비하여 0.8kg, Nylon 폐어망의 경우는 1.4kg의 모래 또는 무기물질 즉 염분 등이 잔류하여 신어망 보다 회분량이 증가한 것으로 판단된다.

<표 3-3> 어망과 폐어망의 삼성분 분석 결과

항 목		수 분(%)	회 분(%)	가 연 분(%)	합 계(%)
어망	PP	0.13	0.63	99.24	100.0
	PE	0.10	0.32	99.58	100.0
	Nylon	1.64	0.15	98.21	100.0
폐어망	PP	0.10	0.49	99.41	100.0
	PE	0.20	1.11	98.69	100.0
	Nylon	1.85	1.55	96.60	100.0
혼합	불연분 포함 ¹	0.48	12.22	87.31	100.0
폐어망	불연분 제외 ²	0.54	0.90	98.56	100.0

1. 금속추와 흙 등의 불연분을 포함한 상태
2. 금속추와 흙 등의 불연분을 전처리하여 제거한 상태

4. 공업분석

공업분석은 본래 석탄의 연료특성을 개략적으로 파악하고자 분해증류(destructive distillation)에 의하여 유기물을 수분, 휘발분, 고정탄소, 회분 등으로 대별하여 분석하는 방법이다. 고정탄소는 휘발 성분이 제거된 후 남아 있는 가연성 잔재물이다.

<표 3-4>에서 보는 것처럼 어망과 폐어망 모두 대부분이 가스와 오일의 형태인 수분과 휘발분으로 구성되어 있고 회분과 고정탄소의 비율은 아주 낮은 편이다. 또한 폐어망의 성분이 어망 이외에 모래나 기타 이물질이 포함되어 있기 때문에 회분의 비율이 신어망에 비해서 약간 높은 편이다.

<표 3-4> 어망과 폐어망의 공업분석 결과

항 목		수 분(%)	회 분(%)	휘발분(%)	고정탄소(%)	합 계(%)
어망	PP	-	-	-	-	-
	PE	0.10	0.28	99.18	0.43	100.0
	Nylon	1.64	0.069	98.16	0.13	100.0
폐어망	PP	0.10	0.74	99.02	0.14	100.0
	PE	0.20	0.80	98.97	0.03	100.0
	Nylon	1.85	1.30	96.61	0.84	100.0
혼합	불연분 포함 ¹	0.48	12.21	87.07	0.24	100.0
폐어망	불연분 제외 ²	0.54	0.89	98.29	0.28	100.0

1. 금속추와 흙 등의 불연분을 포함한 상태
2. 금속추와 흙 등의 불연분을 전처리하여 제거한 상태

5. 원소분석

폐어망의 주요 구성 원소인 탄소(C), 수소(H), 산소(O), 질소(N), 황(S), 염소(Cl) 등을 분석하였으며, C, H, N, S는 직접 측정이 가능하고, 산소 함유량은 전체에서 측정된 C, H, N, S의 값을 빼서 결정하였다. 사용한 원소분석기는 Perkin Elmer 2400II 이며 시료를 1000°C 정도의 고온에서 연소하여 각종 원소를 함유한 가스로 분해하고 이들 가스의 열전도도 값을 측정하여 원소의 종류와 함량을 알아내는 장비이다. 한편 염소(Cl)은 폐기물공정시험법에 근거하여 측정 조사하였다.

<표 3-5>는 어망과 폐어망의 원소분석 결과로서 어망과 폐어망에 큰 차이가 없음을 알 수 있고, PE와 PP는 탄소와 수소만으로 구성되어 있으나, Nylon은 질소와 산소가 25% 이상을 차지하고 있는 것이 특이하다. 한편 Nylon의 질소 성분이 높은 것으로 미루어 소각하면 다량의 NO_x 성분이 발생되며, 열분해하는 경우에도 NH₃와 HCN이 발생할 가능성이 있다. 특히 HCN은 유독한 가스로 대기오염물질 관리시 주의해야 할 필요성이 있다.

<표 3-5> 어망과 폐어망의 원소분석 결과

원소	어 망			폐어망			혼합폐어망	
	PP	PE	Nylon	PP	PE	Nylon	불연분 포함 ¹	불연분 제외 ²
C(%)	84.41	84.62	61.48	85.09	85.04	61.41	70.84	79.51
H(%)	15.59	15.38	10.52	14.91	14.96	10.09	12.29	13.79
O(%)	0.0	0.0	15.35	0.0	0.0	16.54	3.46	3.89
N(%)	0.0	0.0	12.65	0.0	0.0	11.96	2.51	2.81
S(%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cl(%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
합계	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	89.10	100.0

1. 금속추와 흡 등의 불연분을 포함한 상태
2. 금속추와 흡 등의 불연분을 전처리하여 제거한 상태

염소 성분이 원소분석에서는 검출되지 않았으나, 폐어망은 오랜 기간 해수에 침적되어 있었기 때문에 해수와의 지속적 접촉으로 염소성분이 출현할 것으로 기대되어 용출시험³⁾을 통해 폐어망에 잔류하는 염소 성분을 결정하였다. 용출된 염소량은 폐어망 1g에 ~0.1mg의 염소가 잔류하는 것으로 나타났으며, 이를 중량비로 환산하면 0.01%에 불과하다.

3) 폐어망 10g을 1000ml 증류수에 투입한 후 1주일 동안 접촉시켜 폐어망에 잔류하는 염소성분을 Ion Chromatograph로 분석하였다.

6. 발열량

발열량은 폐어망의 잠재 열량을 제시하는 것으로 열분해 산물의 연료로서의 가치를 간접적으로 파악하는데 필수적으로 필요한 자료이다. 일반적으로 고체·액체연료의 경우에는 보열량계로 측정하고, 기체연료의 경우는 용겔스 열량계에 의해 측정한다. 폐기물은 고체연료로 분류할 수 있기 때문에 보열량계를 사용하였으며, 폐기물이 연소하면서 발생하는 열로 인해 반응 용기를 감싸고 있는 구조의 수온이 상승하는 것을 측정하여 발열량을 결정하는 방식이다. LECO(AC-850모델)의 보열량계를 이용하였으며, 또한 측정치를 검증하기 위해 원소분석치를 활용하여 발열량을 다음과 같이 Dulong식으로 결정하였다.

$$H_h = 81C + 340\left(H - \frac{O}{8}\right) + 25S \quad (\text{kcal/kg}) \quad (3-1)$$

$$\begin{aligned} H_i &= 81C + 340\left(H - \frac{O}{8}\right) + 25S - 6(W + 9H) \\ &= H_h - 6(W + 9H) \quad (\text{kcal/kg}) \end{aligned} \quad (3-2)$$

여기서 H_i 는 습윤저위발열량(kcal/kg), H_h 는 습윤고위발열량(kcal/kg)이고 C, H, O, S는 습윤폐기물중의 원소의 무게비율(%)이며, 6은 물이 수증기로 전환하는데 필요한 잠열(증발열)인 597.3 kcal/kg의 반올림한 값과 연관되어 있으나, % 단위로 연계하여 표현하기 위해 600을 100으로 나눈 6을 사용한 것이다. 또한 W(%)는 폐어망에 함유되어 있는 수분함량이고 수소의 함유율(H)을 $(H - \frac{O}{8})$ 로 한 것은 연료에 존재하는 산소가 전부 결합수(H_2O)로 존재하여 발열과는 관계가 없기 때문이다.

<표 3-6>은 어망과 폐어망의 발열량을 나타내는 것으로 폐어망의 경우 3~5% 정도 발열량이 감소하는 것으로 나타났으며, 염분 등의 무기물질이 함유되어 발열량이 낮아지거나 오랫동안 해수에 침체되어 있는 과정에서 일부 성분이 변질되었기 때문으로 추정된다. PE와 PP는 발열량이 10,000kcal/kg 이상으로 열분해하면 양질의 가스나 오일을 생산할 수 있을 것으로 기대된다. 반면에 나일론의 발열량은 ~7,000kcal/kg으로 저급 석탄 수준으로 열분해하여 고부가가치 부산물 생성을 기대하기 상대적으로 어렵다고 판단된다. <표 3-6>에서 보는 것처럼 계산된 발열량값이 거의 모든 경우에 10% 정도 높게 나왔고, 이는 Dulong식 자체의 가정 때문에 오차가 발생하는 것으로 추정되며 발열량 결과는 측정치를 향후 공식적인 자료로 활용할 예정이다.

<표 3-6> 어망과 페어망의 측정 및 계산 발열량

항 목		측정 발열량(kcal/kg)	계산 발열량(kcal/kg)
원료	PP	11,403	12,217
	PE	11,384	12,100
	Nylon	7,351	7,949
어망	PP	11,752	11,909
	PE	10,711	12,083
	Nylon	7,366	7,905
페어망	PP	11,753	11,961
	PE	10,151	11,974
	Nylon	7,136	7,701
혼합 페어망	불연분 포함 ¹	9,086	9,712
	불연분 제외 ²	10,257	10,964

1. 금속추와 흙 등의 불연분을 포함한 상태
2. 금속추와 흙 등의 불연분을 전처리하여 제거한 상태

2절. 페어망 열분해 동역학 및 반응모델

본 장의 목적은 페어망 열분해시 얼마나 빨리 분해되는가를 살펴보기 위한 것이다. 이를 위해서는 페어망의 열분해 속도를 수식으로 표현하고, 페어망의 어느 시간에서의 잔류량을 시간의 함수로 표현할 수 있어야 한다.

1. 페어망 열분해 동역학

페어망의 화학적 동역학을 결정하기 위해서는 다음과 같은 두 가지 가정을 도입하였다. 첫째, 페어망의 종류인 PP, PE, NY의 열분해 반응은 독립적으로 진행된다. 둘째, 반응속도상수는 온도의 함수로서 Arrhenius 관계식으로 표현된다.

가. 실험재료 및 방법

본 연구에서 선정된 실험대상 시료는 첫째, PP, PE, Nylon 순수 수지, 둘째, PP, PE, Nylon 어망 신제품, 셋째, PP, PE, Nylon 페어망이다. 어망을 제조할 경우 첨가제(색소 안료)의 영향으로 열분해 양상이 다르게 나타날 것으로 판단되어, PP, PE, Nylon의 순수 수지에 대한 열분해 동역학 실험은 어망의 주요 성분에 대한 기초적인 열분해 동역학 정보를 얻기 위한 목적으

로 실시하였다. 한편 어망 신제품의 열분해 동역학 실험은 오랫동안 해양이라는 특수한 환경에서 머물면서 물리 화학적으로 변화가 되었을 것으로 기대되는 폐어망의 동역학 양상과 비교하기 위한 목적으로 추진하였다.

열중량분석기(Thermogravimetry Analyzer: TGA)는 TA Instrument사의 SDT-2960 type을 사용하였고, 시료는 $2 \pm 0.1\text{mg}$ 을 투입하였다. 온도는 상온에서 승온율 10, 20, $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 3개를 사용하여 650°C 까지 온도를 상승시켰으며, 운반 가스는 $100\text{ ml}/\text{min}$ 의 유량으로 질소와 이산화탄소를 사용하였다.

나. 동역학식

비등온하에서의 동역학 분석은 다음과 같은 열분해 동역학 방정식은 식(3-3)과 같이 표현할 수 있으며, 동역학 변수인 전지수인자(Pre-exponential factor : A), 활성화에너지(Activation Energy : E), 반응차수(Reaction order : n)를 결정하는 것이 필요하다.

$$\beta \frac{dM_i}{dT} = -k_i \cdot M_i^n \quad (3-3)$$

여기서 β 는 승온율($^\circ\text{C}/\text{min}$) M 은 어느 시간 t 에서의 폐어망의 질량, 아래첨자 i 는 폐어망 종류 i 를 의미한다. 동역학 변수 A , E , n 을 결정하기 위해 열분해 동역학 방정식을 이용하는 Freeman-Carroll 방법을 적용하였다. 반응속도상수 k_i 는 Arrhenius 관계식으로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$k_i = A_i \cdot \exp(-E_i/RT) \quad (3-4)$$

그러므로 다양한 종류의 폐어망이 혼재되어 있는 경우 폐어망의 열분해 동역학식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\sum_{i=1}^n \beta \cdot f_i \cdot \frac{dM_i}{dT} = - \sum_{i=1}^n f_i \cdot k_i \cdot M_i^n \quad (3-5)$$

여기서 f_i 는 폐어망 종류 i 의 질량비로서 $\sum_{i=1}^n f_i = 1$ 로 표현할 수 있다.

다. 동역학 변수의 결정

동역학변수를 결정하기 위해서는 여러 가지 방법이 있을 수 있으나, Freeman-Carroll 방법을 적용하였고, 최종 식은 아래와 같이 표현된다.

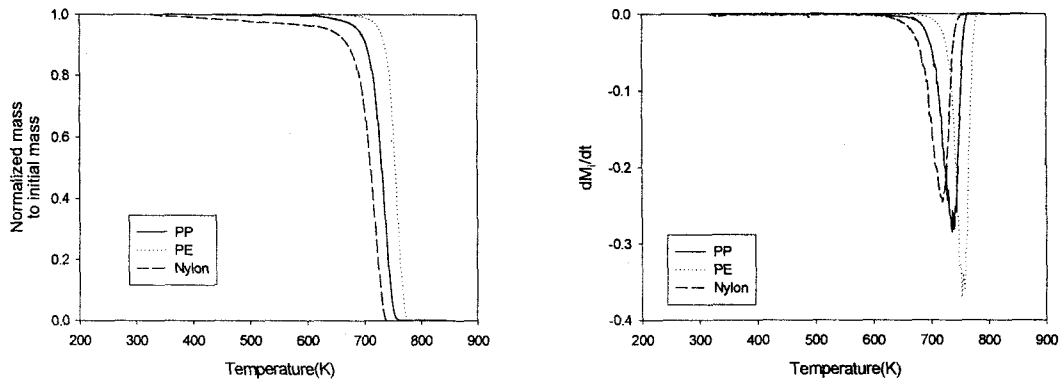
$$\frac{\Delta \ln \frac{dM_i}{dt}}{\Delta \frac{1}{T}} = -\frac{E_i}{R} + n_i \cdot \frac{\Delta \ln M_i}{\Delta \frac{1}{T}} \quad (3-6)$$

식 (3-6)에서 $\frac{\Delta \ln \frac{dM_i}{dt}}{\Delta \frac{1}{T}}$ 와 $\frac{\Delta \ln M_i}{\Delta \frac{1}{T}}$ 의 직선식으로부터 기울기는 반응차수를, 절편에서 활성화 에너지 E를 구할 수 있다. 이 방법은 분해온도의 미세한 차이에 따라 분해량을 측정하기 때문에 가열속도가 일정한 TGA 자료를 사용해 동역학 변수를 결정할 수 있다. 한편 위에서 결정된 E, n값을 다음 식에 대입하여 $\left(\ln \frac{dM_i}{dt} - n_i \ln M_i\right)$ 와 $\left(\frac{1}{T}\right)$ 의 직선식을 이용해 절편으로부터 A값을 결정하게 된다.

$$\ln \frac{dM_i}{dt} - n_i \ln M_i = \ln A_i - \frac{E_i}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3-7)$$

라. 열분해 반응 동역학 특성

<그림 3-1>은 PP, PE, Nylon 순수수지의 TGA와 Derivative Thermogravimetry(DTG) 결과를 나타내는 것으로 세 수지 모두 400°C 이상에서 분해되기 시작하는 것으로 미루어 상당히 열적으로 안정되어 있음을 알 수 있다. Nylon은 PP, PE와 달리 초기 질량의 약 5% 정도가 저온에서 분해되며(<400°C), 열적으로 다소 불안정한 기능기(Functional group)가 초기에 분해되는 것으로 추정된다. 승온율이 10°C/min의 경우 Nylon의 분해 시작 온도는 355°C, PP는 387°C, PE는 415°C로 Nylon이 가장 먼저 분해가 시작되고, 다음은 PP, PE 순이다. 한편 최대 분해 온도도 Nylon, PP, PE가 각각 447, 467, 480°C로 Nylon 성분이 열적으로 가장 불안정하고, PE 성분이 열적으로 가장 안정되어 있음을 알 수 있다. 또한 세 수지 모두 온도에 대한 분해 정도 기울기가 가파른 것으로 미루어 특정 온도에 이르면 분해가 빠르게 진행됨을 알 수 있다(그림 3-1).

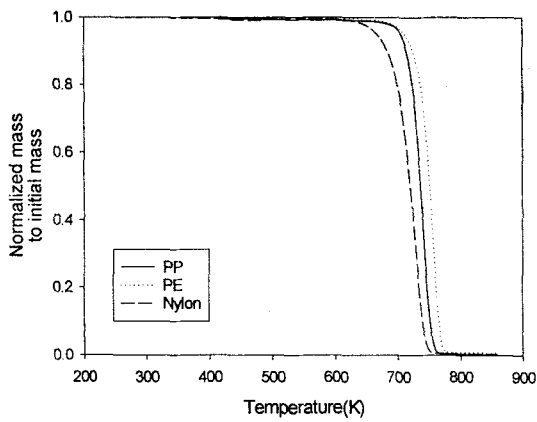


(a) TGA

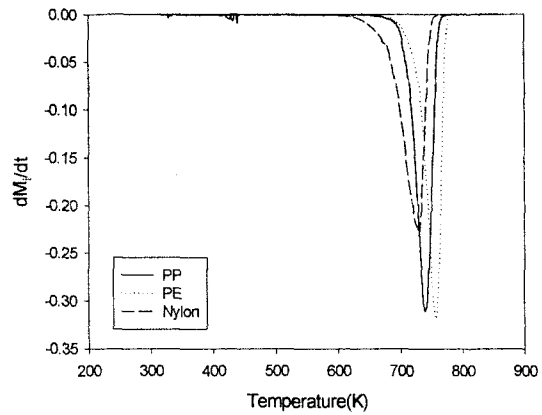
(b) DTG

<그림 3-1> PP, PE, Nylon 순수수지의 질소분위기에서의 TGA와 DTG 결과

<그림 3-2>는 PP, PE, Nylon 어망의 TGA와 DTG 결과로서 일반적으로 제품 생산 과정에서 제품의 목적에 따라 특정 물성을 향상시키기 위해 여러 형태의 첨가제가 사용되고 있어, 제품의 열분해 양상은 순수수지와 다르게 나타나는 것이 일반적이다. 어망 제조업체를 방문 조사한 결과에 의하면 첨가제로서 색소 안료를 주로 사용하고 있으나 Nylon 어망의 경우는 Nylon 순수수지와 열분해 특성의 변화가 없는 것으로 미루어 첨가제의 영향이 크지 않은 것으로 판단된다. 반면에 PP의 경우는 상당한 차이를 드러내고 있다. 분해 초기온도가 398^oC로 PP 순수수지 보다 10^oC 정도 증가되었고, 최대 분해온도도 468^oC로 순수수지 보다 20^oC 정도 증가되는 것으로 미루어 첨가제에 의해 열적으로 보다 안정된 물질로 변화된 것으로 판단된다. PP는 주로 로프를 생산하는데 이용되고 있으며, 로프의 특성상 장력에 강해야 되므로 이를 증진시키기 위한 목적으로 첨가제를 사용하는 것으로 알려지고 있으나, 제조업체는 로프 제조의 노하우이기 때문에 첨가제 성분을 밝히기 꺼려 정확한 구성성분에 근거한 열분해 양상의 변화를 예측하기 힘들다. 첨가제 사용으로 PP 순수수지 보다는 열적으로 보다 안정해져 동일한 열분해 정도를 유지하기 위해서는 상대적으로 에너지 투입이 높아져야 한다. 한편 PE 경우는 분해 초기온도가 400^oC로 순수수지 보다 15^oC 정도 감소하였으나, 최대 분해온도도 484^oC로 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 따라서 PE 어망의 경우는 순수수지와 비교하여 열분해 양상에서 다소 변화가 있었으나, 큰 변화를 파악하기 힘들어 첨가제의 영향이 PP 만큼 큰 것으로 나타나지는 않았다. 순수수지와 비교한다면 열적으로 보다 불안정해진 것으로 나타나 PE 어망의 경우가 보다 열분해하기 다소 용이해진 것으로 판단되며, 색소 안료 중에 포함되어 있는 금속 첨가제에 의해 이처럼 열분해 초기 온도가 낮아진 것으로 추정된다.



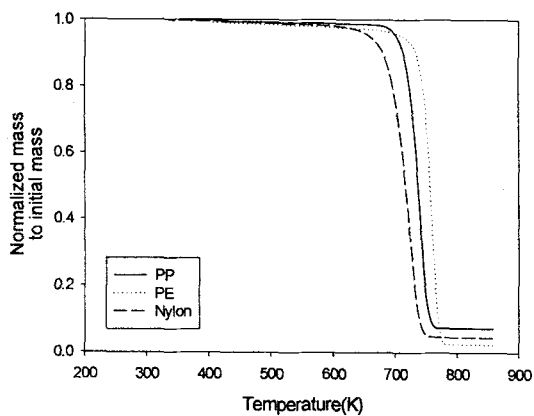
(a) TGA



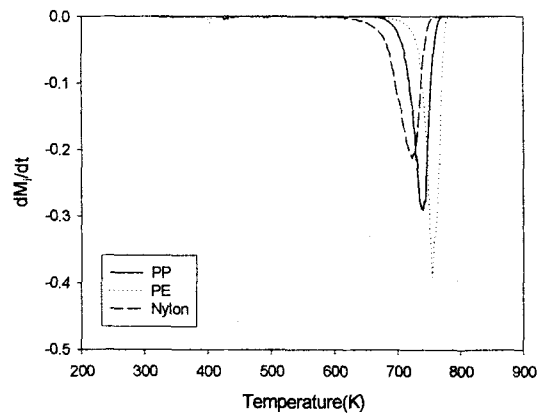
(b) DTG

<그림 3-2> PP, PE, Nylon 어망의 질소분위기에서의 TGA와 DTG 결과

<그림 3-3>는 PP, PE, Nylon 페어망의 TGA와 DTG 결과로서 Nylon, PP, PE의 열분해 시작 온도가 각각 353, 404, 424^oC이고 최대 분해온도는 각각 450, 467, 481^oC로 PP의 경우는 어망과 큰 차이가 나타나지 않았으나, Nylon 페어망의 경우 최대 분해온도가 7^oC 정도 감소되는 것으로 미루어 열적으로 보다 불안정해진 것으로 판단된다. PE의 경우는 초기 분해 온도가 20^oC 정도 지연되는 반면에 최대 분해 온도가 거의 비슷한 것으로 미루어 PE 페어망의 경우 분해 온도 구간이 단축되어 열분해가 상당히 빠르게 진행됨을 알 수 있다.



(a) TGA



(b) DTG

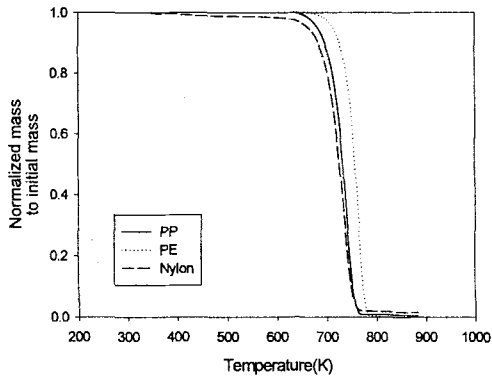
<그림 3-3> PP, PE, Nylon 페어망의 질소분위기에서의 TGA와 DTG 결과

<그림 3-4>과 <그림 3-5>은 이산화탄소 분위기에서의 어망과 페어망의 TGA와 DTG 결과

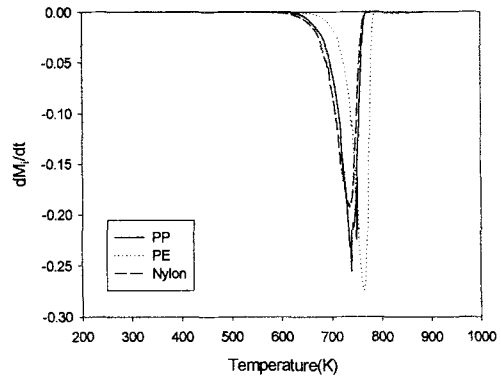
로서 질소분위기와 다른 열분해 양상을 보이고 있다. 일반적으로 이산화탄소는 800°C 이상의 고온에서 가스화 반응 매체로 알려지고 있어 그 이하의 온도에서는 질소처럼 불활성기체로서 작용할 것으로 기대되어 질소분위기와 유사한 열분해 양상을 보일 것으로 기대하였다. 그러나 이산화탄소 분위기에서의 열분해 반응은 질소 분위기와 비교하여 상당히 다른 현상을 보였으며, 특히 반응 온도 구간이 눈에 띄게 넓어졌다. <표 3-7>에서 보는 것처럼 Nylon의 경우는 분해 시작온도와 최대 분해온도가 질소분위기 경우와 비슷하나, 최대 분해율이 10% 이상 감소하는 것으로 미루어 분해 온도 구간이 상당히 넓어졌고 이는 온도 구간별로 다른 형태의 반응 또는 2차 반응이 진행됨을 시사하고 있다. 이러한 현상은 PP와 PE에서 보다 두드러지게 나타났다. 특히 PP의 경우는 분해 시작온도가 30°C 이상 낮아졌음에도 최대 분해온도는 거의 유사한 것으로 미루어 분해 온도구간이 상당히 넓어졌음을 알 수 있다.

<표 3-7> PP, PE, Nylon 순수수지, 어망, 페어망의 질소 및 이산화탄소분위기에서의 분해 시작온도, 최대분해온도 및 최대분해율

품 목	성 분	질소분위기에서 열분해			이산화탄소분위기에서 열분해		
		분해시작 온도(°C)	최대분해 온도(°C)	최대 분해율	분해시작 온도(°C)	최대분해 온도(°C)	최대 분해율
순수수지	PP	387	467	0.284	-	-	-
	PE	415	480	0.369	-	-	-
	Nylon	355	447	0.245	-	-	-
어 망	PP	398	468	0.308	367	467	0.253
	PE	400	484	0.319	390	492	0.276
	Nylon	354	457	0.232	353	463	0.192
페어망	PP	404	467	0.291	367	468	0.214
	PE	424	481	0.391	397	491	0.311
	Nylon	353	450	0.213	354	447	0.203

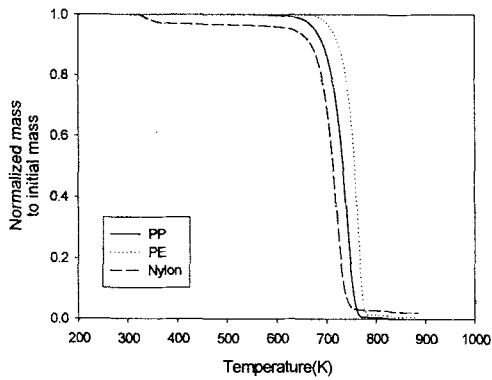


(a) TGA

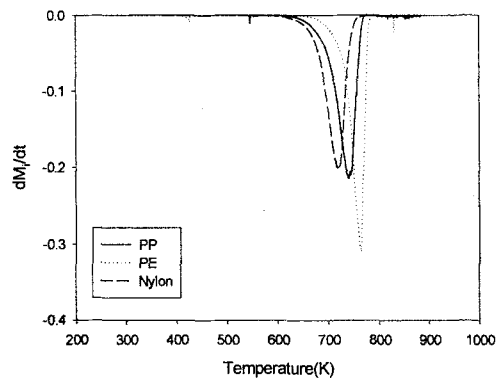


(b) DTG

<그림 3-4> PP, PE, Nylon 어망의 이산화탄소 분위기에서의 TGA와 DTG 결과



(a) TGA



(b) DTG

<그림 3-5> PP, PE, Nylon 페어망의 이산화탄소 분위기에서의 TGA와 DTG 결과

마. 열분해 반응 동역학변수 결정

<표 3-8>는 질소분위기에서 Freeman-Carroll 방법을 이용하여 결정한 시료별 동역학변수값으로 PP, PE, Nylon 모두 활성화에너지가 300kJ/mol 이상으로 상당히 높아 열분해 반응을 진행시키기 위해서는 상당한 에너지가 외부에서 공급되어야 됨을 시사하고 있다. 또한 온도에 따른 반응속도의 변화가 민감하게 변화됨을 알 수 있다. 질소분위기에서는 Nylon을 제외하고 PP와 PE는 어망의 경우가 순수수지 보다 활성화에너지가 10~20kJ/mol 증가되었으며, 이는 첨가제에 의해 PP와 PE 어망이 순수수지 보다 열적으로 보다 안정화되었다고 판단된다. 그러나 페

어망의 경우는 활성화에너지가 가장 낮아 어망 보다 PP는 50kJ/mol, PE, Nylon은 각각 30, 20kJ/mol씩 낮아진다. 이는 폐어망 중에 함유되어 있는 Na, Ca, Mg 등의 금속성분이 촉매로 작용하여 열분해 반응을 촉진시키는 것으로 추정된다. 그러나 폐어망이 어망과 비교하여 전지수인자값이 낮은 것으로 나타났으며(표 3-8), 반응속도는 지수인자값에 비례하기 때문에 전지수인자값의 감소는 반응속도가 떨어졌음을 의미한다. 반면에 반응속도는 활성화에너지값에 반비례하기 때문에 폐어망의 활성화에너지가 감소되었다는 것은 반응속도가 증가되었음을 시사한다. 따라서 폐어망의 경우는 어망과 비교하여 전지수인자와 활성화에너지가 동시에 감소되었기 때문에 반응속도에 미치는 영향이 서로 상반된 결과를 가져다준다. 그러므로 폐어망의 반응속도는 어망과 비교하여 증가 또는 감소되었다는 결론을 내리기 힘들며 활성화에너지와 전지수인자값의 변화를 종합적으로 검토하여 결정하는 것이 필요하다.

<표 3-9>은 이산화탄소 분위기에서 구한 동역학 변수값을 나타낸 것으로 활성화에너지, 전지수인자값이 질소분위기와 비교하여 모두 낮아지는 것이 관찰되었다. 특히 PP와 Nylon의 경우 크게 영향을 받는 것으로 나타났으며, 폐어망 PP와 Nylon의 활성화에너지값이 어망과 비교하여 각각 40, 25kJ/mol 낮아진 반면 PE는 거의 차이가 없었다. 또한 전지수인자도 PP, Nylon 폐어망은 어망과 비교하여 크게 낮은 편이나, PE는 유사한 값을 보이는 것으로 미루어 PP, Nylon은 이산화탄소 분위기 열분해에 의해 상당히 영향을 받는 반면에 PE는 크게 영향을 받지 않는 것으로 판단된다. 그러므로 폐어망은 질소분위기 보다 이산화탄소 분위기에서 용이하게 열분해될 것으로 판단되며, PP와 Nylon의 경우는 그 경향이 보다 뚜렷하게 관찰된다. 특이한 사항은 질소 분위기에서는 폐어망의 경우 활성화에너지와 전지수인자값이 어망의 경우 보다 낮았으나, 이산화탄소 분위기에서는 폐어망의 경우가 활성화에너지와 전지수인자값이 오히려 증가되는 양상을 보여 주고 있다. 이는 폐어망에 잔류하고 있는 금속성분이 이산화탄소 열분해 반응에서는 질소분위기와 상반되는 영향을 미치는 것으로 기대된다.

한편 반응차수는 질소분위기, 이산화탄소분위기에 상관없이 또한 어망의 성분에 무관하게 모두 1 보다 다소 높아 폐어망의 열분해 동역학변수 중의 하나인 반응차수는 1차로 간주해도 무방할 것으로 판단된다.

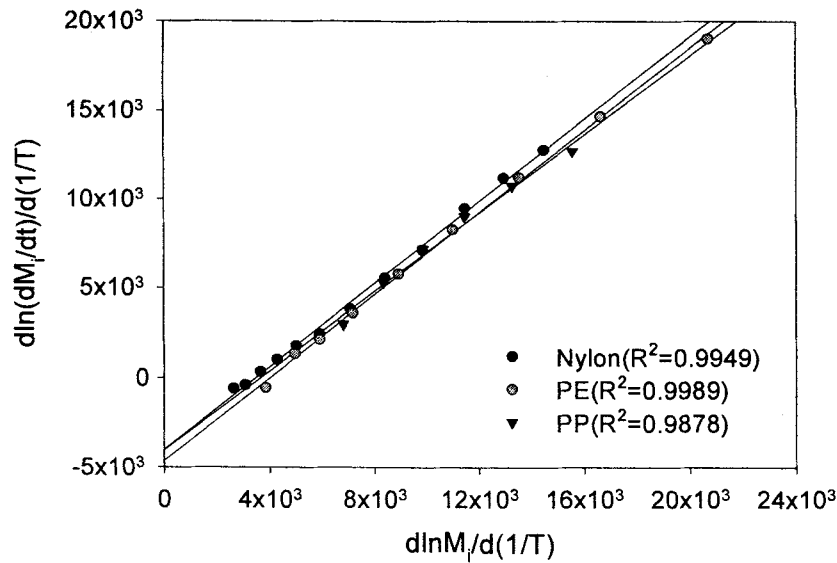
<표 3-8> PP, PE, Nylon 순수수지, 어망, 페어망의 질소분위기에서의 동역학변수값

품목	성분	승온율 (°C/min)	E (kJ/mol)	lnA (A: min ⁻¹)	n
순수수지	PP	10	367.5	60.02	1.22
		20	368.7	59.93	1.17
		30	366.9	59.05	1.17
		평균	367.7	59.53	1.19
		95% 신뢰값	±1.0	±0.55	±0.03
	PE	10	397.4	62.81	1.18
		20	-	-	-
		30	398.5	61.54	1.23
		평균	398.0	62.18	1.21
		95% 신뢰값	±0.9	±1.02	±0.04
	Nylon	10	303.1	50.15	1.20
		20	306.8	50.35	1.17
		30	293.7	47.45	1.30
		평균	301.2	49.32	1.22
		95% 신뢰값	±7.6	±1.83	±0.08
어망	PP	10	374.0	59.83	1.24
		20	374.8	60.92	1.06
		30	400.0	63.90	1.12
		평균	382.8	61.55	1.14
		95% 신뢰값	±16.6	±2.39	±0.10
	PE	10	401.2	63.68	1.16
		20	400.8	63.10	1.08
		30	433.8	68.42	1.19
		평균	411.9	65.07	1.14
		95% 신뢰값	±21.4	±3.30	±0.06
	Nylon	10	326.8	54.87	1.22
		20	269.0	44.15	1.02
		30	306.6	49.80	1.12
		평균	300.8	49.61	1.08
		95% 신뢰값	±33.2	±6.07	±0.14
페어망	PP	10	326.7	51.68	1.14
		20	354.4	56.75	1.12
		30	335.2	53.89	1.10
		평균	338.8	54.11	1.12
		95% 신뢰값	±16.1	±2.88	±0.02
	PE	10	380.9	60.18	1.15
		20	378.9	59.23	1.15
		30	385.1	60.67	1.16
		평균	381.6	60.03	1.15
		95% 신뢰값	±3.6	±0.83	±0.01
	Nylon	10	274.4	44.97	1.18
		20	280.9	46.04	1.06
		30	280.5	45.40	1.09
		평균	278.6	45.47	1.11
		95% 신뢰값	±4.2	±0.61	±0.07

<표 3-9> PP, PE, Nylon 순수수지, 어망, 페어망의 이산화탄소 분위기에서의 동역학변수값

품목	성분	승온율 (°C/min)	E (kJ/mol)	lnA (A: min ⁻¹)	n
어망	PP	5	288.5	47.00	1.17
		10	283.4	45.71	1.01
		30	293.7	52.36	1.06
		평균	288.6	48.36	1.08
		95% 신뢰값	±5.8	±3.99	±0.10
	PE	5	397.6	63.89	1.11
		10	405.3	64.16	1.16
		30	388.6	62.87	1.13
		평균	397.2	63.64	1.13
		95% 신뢰값	±9.5	±0.77	±0.03
	Nylon	5	251.9	40.50	1.17
		10	234.6	38.93	1.01
		30	236.9	39.74	1.06
		평균	241.1	39.72	1.08
		95% 신뢰값	±10.6	±0.89	±0.09
페어망	PP	5	297.2	48.09	1.14
		10	286.2	46.34	1.06
		30	290.3	47.14	1.08
		평균	291.2	47.19	1.09
		95% 신뢰값	±6.3	±0.99	±0.05
	PE	5	401.3	63.64	1.06
		10	393.5	62.67	1.13
		30	403.2	63.77	1.16
		평균	399.3	63.36	1.12
		95% 신뢰값	±5.8	±0.68	±0.06
	Nylon	5	234.4	38.76	1.23
		10	263.1	44.02	1.32
		30	255.8	42.09	1.28
		평균	251.1	41.62	1.28
		95% 신뢰값	±16.9	±3.01	±0.05

<표 3-8>와 <표 3-9>에서 도출한 동역학변수값의 적정성을 살펴보기 위해 식(3-8)의 직선 상관계수값을 결정하였으며, <그림 3-6>에서 보는 것처럼 PP, PE, Nylon의 직선상관계수값 (R^2)이 각각 0.9878, 0.9989, 0.9949로 상당히 높은 것으로 미루어 본 연구에서 도출한 동역학변수값의 신뢰성이 높은 것을 알 수 있다.



<그림 3-6> Freeman-Carroll's Plot

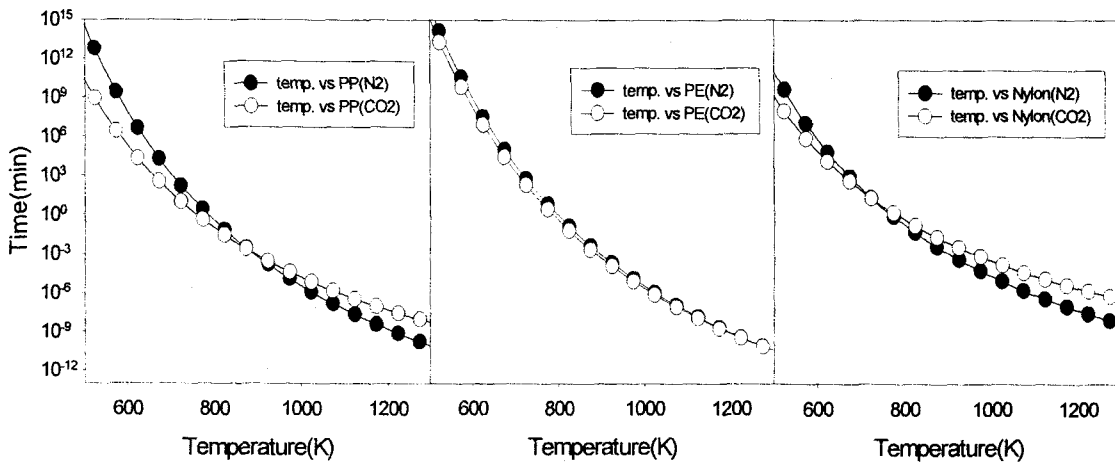
바. 열분해 반응시간의 결정

일반적으로 상업화 열분해 공정은 등은 반응 조건의 연속방식을 택하고 있기 때문에 특정 반응온도에 대한 반응시간을 결정하는 것이 반응기 설계에 필수적이다. 반응시간을 초기 질량의 99.99%가 분해되는 것으로 정의한다면 n 차 반응의 경우 이론적 반응시간은 식(3-8)로 표현되며[8-9], 반응시간은 전지수인자에 반비례하고, 활성화에너지와 반응차수에 비례한다.

$$\tau_i = \frac{[0.0001^{1-n_i} - 1]}{(n_i-1) A_i \cdot \exp(-E_i/RT)} \quad (3-8)$$

질소 및 이산화탄소 분위기에서 온도에 따른 각 어망의 분해시간은 <그림 3-7>에서 보는 것과 같다. PP 어망의 경우는 600°C의 저온에서는 이산화탄소 분위기에서의 열분해 시간이 짧은 편이나, 그 이상에서는 역전되어 질소분위기에서 열분해 시간이 더 짧은 것으로 나타났다(그림 3-7a). 이는 PP 어망의 질소분위기에서의 활성화에너지값은 382.8±16.6kJ/mol이고, 이산화탄소 분위기에서는 288.6±5.8kJ/mol로 질소분위기의 활성화에너지값이 100kJ/mol 정도 높아 온도에 따른 열분해 시간의 변화가 질소분위기에서 훨씬 민감하게 변화되어 저온에서는 질소분위기의 경우가 열분해 시간이 길다가 ~600°C를 기준으로 짧아지기 시작한다. 한편 PE 어망의 경우는 질소와 이산화탄소의 경우가 거의 차이가 없으나, 700°C 이하에서는 이산화탄소 분위기에서 열분해 반응하는 것이 반응 시간과 에너지 측면에서는 다소 유리한 것으로 나타났다(그림 3-7b). 그러나 큰 차이가 나타나지 않았으며, 이처럼 미세한 차이는 질소와 이산화탄소 분위기의 열분해 반응 활성화에너지와 전지수인자값이 거의 유사한 것에 기인하며(표 3-2), 이산

화탄소 분위기에서의 PE 열분해 활성화에너지는 $397.2 \pm 9.5 \text{ kJ/mol}$ 인 반면에 질소 분위기에서는 $411.9 \pm 21.4 \text{ kJ/mol}$ 로서 질소 분위기의 경우가 15 kJ/mol 정도 높으나, PP의 100 kJ/mol 과 비교한다면 큰 차이가 없다. 이는 질소 분위기에서 온도에 따른 열분해 시간의 변화가 이산화탄소 분위기 보다 다소 민감하나, 크게 차이가 나지 않기 때문에 고온인 700°C 에서도 열분해 시간의 역전 현상이 관찰되지 않았다. Nylon 어망의 경우는 400°C 이상에서 질소 분위기의 열분해 시간이 짧아지므로(그림 3-7c) 400°C 이하의 저온 반응에서는 이산화탄소 분위기가 반응시간과 에너지 측면에서 유리한 것으로 판단된다.



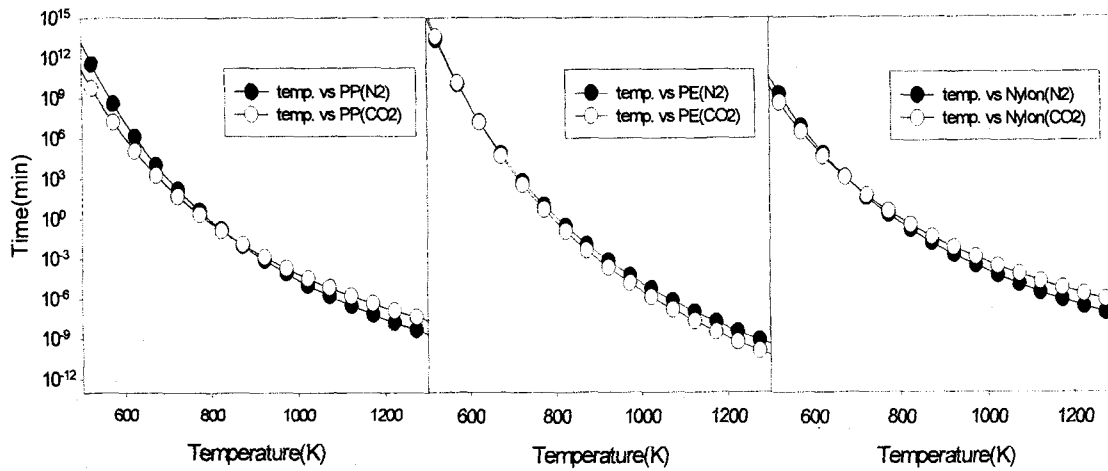
(a) PP 어망

(b) PE 어망

(c) Nylon 어망

<그림 3-7> 질소와 이산화탄소 분위기에서의 어망 종류별 반응 온도에 따른 열분해시간

한편 <그림 3-8>은 폐어망의 종류별 열분해 시간을 나타내는 것으로 PP 폐어망의 경우 500°C 를 기점으로 질소 분위기의 열분해 시간이 짧아지므로(그림 3-8a) 그 이하의 온도에서는 이산화탄소 분위기가 반응시간과 에너지 측면에서 유리할 것으로 판단된다. PE 폐어망의 경우는 어망과 마찬가지로 큰 차이가 없으나, 400°C 이상에서는 이산화탄소 분위기가 유리한 것으로 관찰되었고, 그 이하에서는 거의 차이가 없는 것으로 나타났다(그림 3-8b). 그러므로 PE 폐어망의 경우는 이산화탄소가 중·저온 열분해 반응에서는 유리한 것으로 판단된다. Nylon 폐어망의 경우는 400°C 이하에서 이산화탄소 분위기가 다소 유리할 것으로 판단되나, 큰 차이가 없는 것으로 나타났다(그림 3-8c). <그림 3-8>에 의하면 세 폐어망 모두 고온에서 운반기체에 따라 반응시간의 차이가 큰 것처럼 보이나(y축 log scale), 실제로는 초 단위 이하의 차이로 고온에서의 반응시간 차이는 무시할 정도로 작다. 결론적으로 PP 폐어망(저온에서 반응시간 차이가 두드러짐) 이외에는 운반기체에 따라 폐어망의 열분해 시간은 큰 차이가 드러나지 않았다.



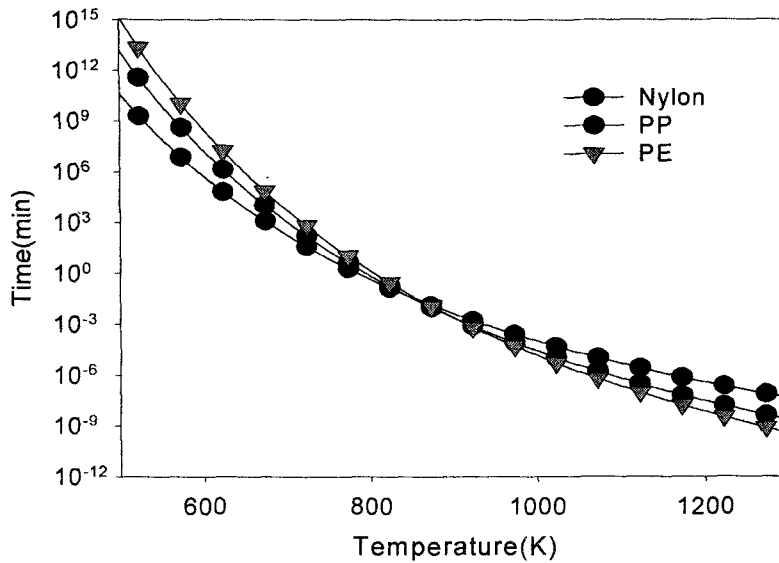
(a) PP 페어망

(b) PE 페어망

(c) Nylon 페어망

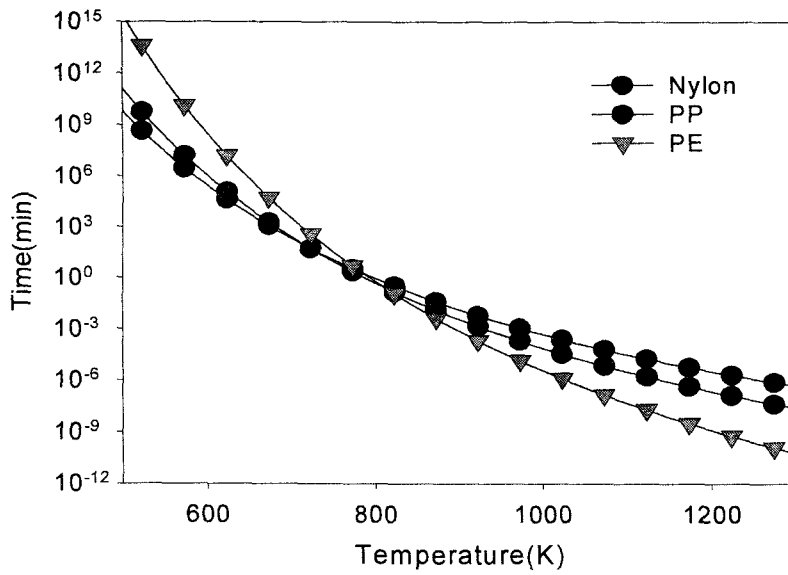
<그림 3-8> 질소와 이산화탄소 분위기에서의 페어망 종류별 반응 온도에 따른 열분해시간

현장에서 발생하는 페어망은 PP, PE, Nylon 세 종류가 혼재되어 있기 때문에 실제 열분해 조건에서는 열분해 시간이 가장 긴 성분을 기준으로 열분해 시간을 결정하는 것이 필요하다. <그림 3-9>는 질소 분위기에서 세 성분의 열분해 시간으로 300⁰C 이하에서 페어망의 열분해 시간이 너무 길어 현실적으로 적용하기 힘들며, 500⁰C 이상에서는 급격히 단축되어 600⁰C에서 Nylon이 0.0133분(0.8sec), PP가 0.012분(0.7sec), PE가 0.0099분(0.6sec)으로 반응이 순간적으로 진행됨을 알 수 있다. 페어망 세 종류 모두 반응시간이 온도에 따라 상당히 민감하기 때문에 에너지 효율적인 설계를 위해서는 정밀한 반응시간의 설정이 필수적일 것으로 판단된다. <그림 3-9>에서 보는 것처럼 600⁰C 이하의 반응 조건에서는 열분해 반응속도가 가장 느린 PE를 기준하며, 그 이상의 온도에서는 Nylon을 기준하여 열분해 시간을 결정하는 것이 필요하나 600⁰C 이상에서는 1초 이하로 모든 반응이 진행되므로 어떤 물질을 기준으로 하더라도 반응 시간에는 큰 차이는 없을 것으로 판단된다.



<그림 3-9> 질소분위기에서 온도별 페어망의 열분해시간

한편 이산화탄소 분위기에서도 유사한 결과를 얻을 수 있었으며(그림 3-10), 저온에서는 PE 페어망의 열분해 시간이 가장 길고, 질소 분위기 경우 보다 50^oC 정도 낮은 550^oC 이상에서는 PE의 열분해 시간이 가장 짧고, Nylon이 가장 긴 것으로 나타났다. 그러나 600^oC 이상에서는 PP, PE, Nylon의 열분해 시간이 어망과 마찬가지로 1초 이하에서 반응이 순간적으로 일어나기 때문에 고온에서는 어느 성분을 기준으로 열분해시간을 결정한다는 것이 큰 의미가 없으며, 단지 600^oC 이상에서는 1초 정도의 반응시간이면 충분할 정도로 반응이 빠르게 진행된다. 현재 열분해 시간 결과에 의하면 450~500^oC 정도의 온도가 에너지 측면과 오일 부산물 생성의 극대화를 위해서는 가장 바람직한 것으로 추정된다. 그 이상의 온도에서는 열분해 시간이 단축되기는 하나, 오일 부산물의 생성이 급감하고 반응 온도가 높아지므로 단위 시간당 에너지 투입량은 증가하게 된다. 반면에 400^oC 이하에서는 비록 반응 온도가 낮아 단위 시간당 에너지 투입량은 적을지라도 열분해 시간이 비현실적으로 길기 때문에 에너지 비효율적이고, 반응시간을 단축시키게 되면 오일 부산물 생성 측면에서 불리해 질 것으로 판단된다.



<그림 3-10> 이산화탄소 분위기에서 온도별 폐어망의 열분해 시간

<표 3-10> 질소 및 이산화탄소 분위기에서의 온도별 어망과 폐어망의 열분해 시간 비교

항 목	운반가스	반응온도별 열분해 시간(min)					
		300 ^o C	400 ^o C	500 ^o C	600 ^o C	700 ^o C	
어 망	PP	질소	2.78×10^9	1.81×10^4	2.59	2.82×10^{-3}	1.25×10^{-5}
		이산화탄소	2.74×10^9	3.38×10^4	0.43	2.50×10^{-3}	4.20×10^{-5}
	Nylon	질소	1.02×10^7	8.61×10^2	0.82	3.86×10^{-3}	5.46×10^{-5}
		이산화탄소	7.36×10^9	3.99×10^4	1.51	2.05×10^{-2}	6.76×10^{-4}
	PE	질소	3.69×10^{10}	9.71×10^4	7.10	4.60×10^{-3}	1.35×10^{-5}
		이산화탄소	6.60×10^9	2.75×10^4	2.83	2.38×10^{-3}	8.60×10^{-5}
폐 어 망	PP	질소	4.07×10^8	1.05×10^4	4.16	9.93×10^{-3}	8.20×10^{-5}
		이산화탄소	1.62×10^7	1.85×10^4	2.20	1.22×10^{-2}	1.98×10^{-4}
	Nylon	질소	7.12×10^9	1.20×10^5	1.91	1.33×10^{-2}	2.58×10^{-4}
		이산화탄소	2.85×10^9	1.13×10^5	3.40	3.87×10^{-2}	1.11×10^{-3}
	PE	질소	1.04×10^{10}	7.03×10^4	1.04	1.15×10^{-2}	5.18×10^{-5}
		이산화탄소	1.30×10^{10}	5.05×10^4	4.94	4.01×10^{-3}	1.40×10^{-5}

2. 페어망 열분해 반응 모델

가. 실험방법 및 장치

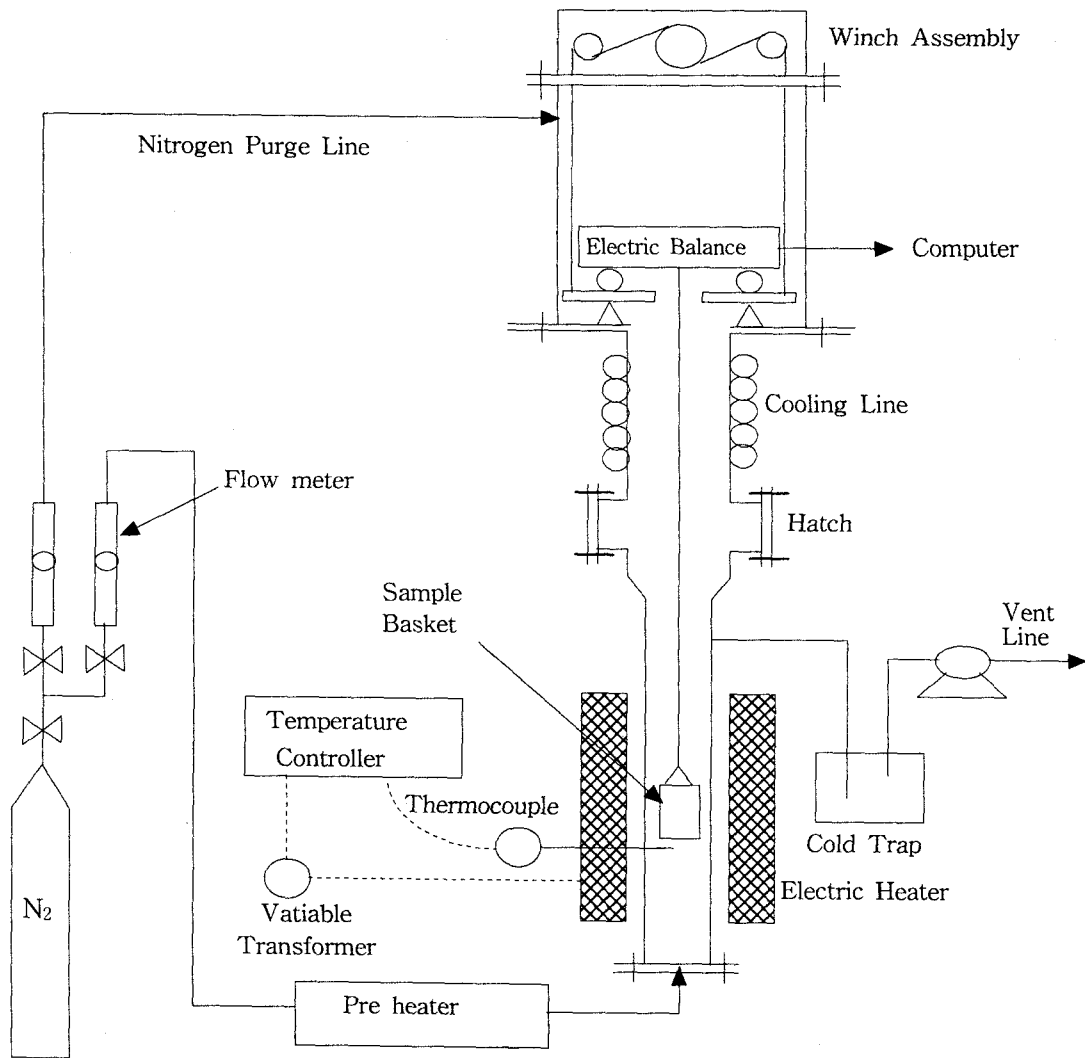
본 실험에서는 반응로 내부의 잔류 공기를 제거하여 반응 중 시료가 산화되는 것을 방지하기 위해 3.5ml/min의 불활성기체인 질소 또는 이산화탄소를 5분 이상 동안 초기에 주입하였다. 시료는 열전도 및 전달에 의한 영향을 최소화하기 위해 잘게 자른 후 $6 \pm 0.01\text{mg}$ 을 정량하여 투입하였다. 시료는 PP, PE, Nylon 페어망의 3 종류를 택하였고, 등은 반응 온도는 300, 400, 500, 550, $600 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 의 5개를 선정하였다.

실험 장치는 <그림 3-11>에서 보는 것처럼 본 실험실에서 설계·제작한 state-of-the-art 열천칭기(Thermobalance: TB)를 사용하였으며, 이는 저울부와 반응부로 구성되어 있으며, 저울부는 10^{-4}g 까지 측정 가능한 분석용 저울(Satorius BP61)을 사용하였고, 도르레, 시료 바스켓으로 구성되어 있으며, 도르레와 연결되어 상하운동을 가능하게 한 상판 위에 저울을 안착시켰다. 저울 하단부에 Ni-Cr 선을 연결하고, 그 끝에 SUS(Stainless Steel) 100 mesh로 제작된 시료 바스켓을 걸게 되어 있다. 반응로의 재질은 SUS310S이고, 61mm(ID)×410mm(H)의 크기로 되어 있으며, 반응로를 원하는 온도까지 승온시킨 후에 반응로 내로 시료가 담긴 바스켓을 투입하여 등은 조건에서의 시간에 따른 시료의 질량 변화를 컴퓨터로 전송하며, 기록 간격을 3초로 하여 페어망의 종류별 등은 열분해 실험을 실시하였다. 한편 반응 도중에는 공기의 유입으로 시료가 산화되는 것을 방지하기 위해 4000ml/min의 유량으로 불활성 기체인 질소 또는 이산화탄소를 반응 온도와 동일한 온도로 예열시킨 후 주입하였다. 반응 도중에 생성되는 휘발성 부산물에 의한 2차 반응을 최소화하기 위해 반응로 내압을 $-15 \sim -20\text{mmHg}$ 로 유지하기 위해 진공펌프를 설치하였다.

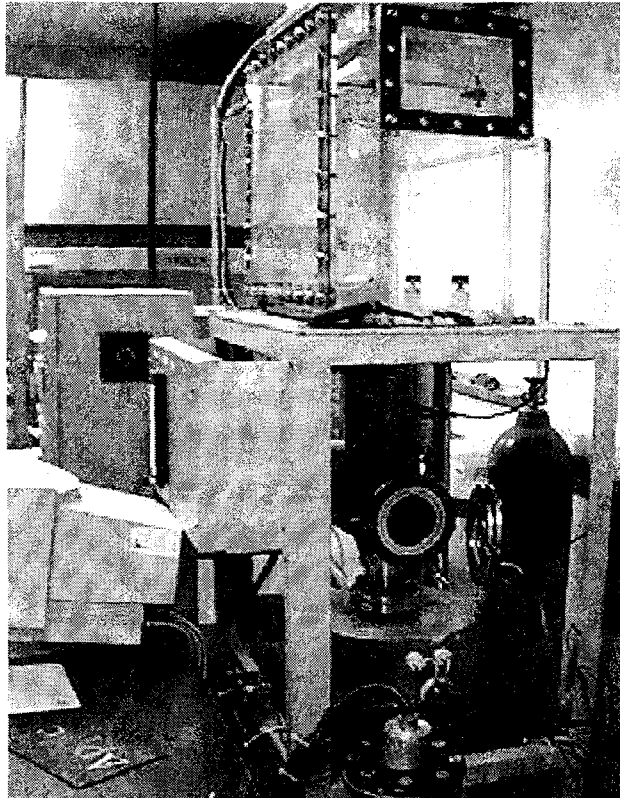
등온에서 시간에 따른 페어망의 질량 감소 양상을 모델 이론치과 비교하여 최적합도를 나타내는 모델을 선정하였고, 최적합도는 Reduced root-mean-square deviation(*RMS*)이 최소가 되는 모델과 반응속도상수를 결정하였고, *RMS*는 아래 식에서 결정할 수 있다[10].

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(Q_{\text{exp},i} - Q_{\text{theo},i})^2}{Q_{\text{exp},i}^2}} \quad (3-9)$$

여기서 N 은 총 실험빈도수, $Q_{\text{exp},i}$ 는 i 번째 실험값, $Q_{\text{theo},i}$ 는 i 번째 이론값이다.



<그림 3-11> 등온 열천칭기의 개략도



<사진 3-1> 등은 열천칭기

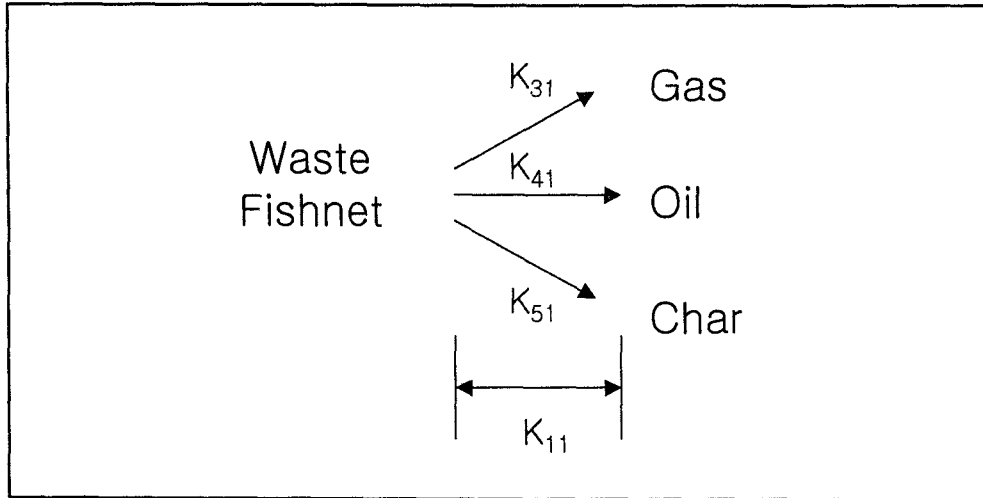
나. 폐어망 열분해 모델의 개발

폐어망이 열분해되면 가스, 오일, 촉 부산물이 생성되며 부산물이 경쟁반응으로 생성되기 때문에 여러 가지 모델로 설명이 가능하며 여기서는 5가지의 가설적 모델을 제시하였다. 일반적으로 PE나 PP 등의 물질들은 반응차수가 1차이며, 위의 본 동역학 분석결과 1차에 근접하는 것을 알 수가 있었다. 따라서 열분해 모델을 제시함에 있어서 반응차수가 1일 경우로 가정하여 모델식을 유도하였다.

(1) 모델 I

모델 I은 폐어망이 열분해되면서 경쟁반응에 의해 가스, 오일, 촉의 부산물로 전환된다는 가장 단순한 형태의 모델로서 가정은 다음과 같다.

- ① 가스, 오일, 촉의 부산물은 경쟁반응에 의해 생성된다.
- ② 가스, 오일, 촉의 생성량과 구성성분은 반응시간에 상관없이 일정하다.
- ③ 폐어망의 분해반응 및 부산물의 생성반응은 1차 반응이다.



질량감소에 관한 속도식과 열분해 부산물의 생성 속도식은 동역학 반응식을 기본으로 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dM_1}{dt} = -k_{11} M_1 = -(k_{31} + k_{41} + k_{51}) M_1 \quad (3-10)$$

$$\frac{dM_3}{dt} = k_{31} M_1 \quad (3-11)$$

$$\frac{dM_4}{dt} = k_{41} M_1 \quad (3-12)$$

$$\frac{dM_5}{dt} = k_{51} M_1 \quad (3-13)$$

여기서 M 은 어느 시간 t 에서의 물질의 양(g)으로 아래첨자 1, 3, 4, 5는 각각 폐어망, 가스, 오일, 촉를 의미하고, k 는 반응속도상수(min^{-1})를 의미한다.

식(3-10)~(3-13)을 적분한 시간의 함수로서의 각 성분의 질량은 식(3-14)~(3-17)로 표현할 수 있다. 폐어망은 시간에 따라 기하급수적으로 감소하며, 가스, 오일, 촉 부산물은 폐어망이 분해되는 양에 반비례하여 생성되며, 가스, 오일, 촉 부산물의 최종 생성량은 각 부산물의 생성 반응상수(k_{31}, k_{41}, k_{51})와 폐어망 분해상수(k_{11})의 비로서 표현된다.

$$M_1 = M_{1,0} \cdot e^{-k_{11} t} \quad (3-14)$$

$$M_3 = \left(\frac{k_{31}}{k_{11}} \right) \cdot M_{1,0} \cdot (1 - e^{-k_{11} t}) \quad (3-15)$$

$$M_4 = \left(\frac{k_{41}}{k_{11}} \right) \cdot M_{1,0} \cdot (1 - e^{-k_{11} t}) \quad (3-16)$$

$$M_5 = \left(\frac{k_{51}}{k_{11}} \right) \cdot M_{1,0} \cdot (1 - e^{-k_{11}t}) \quad (3-17)$$

여기서 $M_{1,0}$ 는 초기 페어망의 질량(g)이다. 모델 결과와 실험치의 최적합도를 구하기 위해서는 어느 시간 t 에서 열분해되지 않고 잔류하는 페어망의 양을 결정하는 것이 필요하나, 실험에서 결정한 질량값은 페어망 뿐만 아니라 생성반응에 의해 만들어진 촉의 양도 포함하고 있다. 따라서 잔류 페어망의 양을 전체 고형물질의 양에서 구분 결정하는 것이 필요하나, 실질적으로 잔류 페어망의 양을 실험 결과인 측정 질량으로부터 구분 결정하는 것은 불가능하므로 전체 고형물질의 양을 모델식으로 표현하는 것이 바람직하다. 식(3-18)은 전체 고형물질의 양을 나타내는 것이고, 식(3-19)은 최종 모델식으로 결정해야 될 변수는 k_{11} 과 k_{51} 로서 두 변수값을 변화시키면서 결정한 이론치와 실험치를 비교하여 최적합도를 가져다주는 두 변수값을 결정하게 된다.

$$R = M_1 + M_5 \quad (3-18)$$

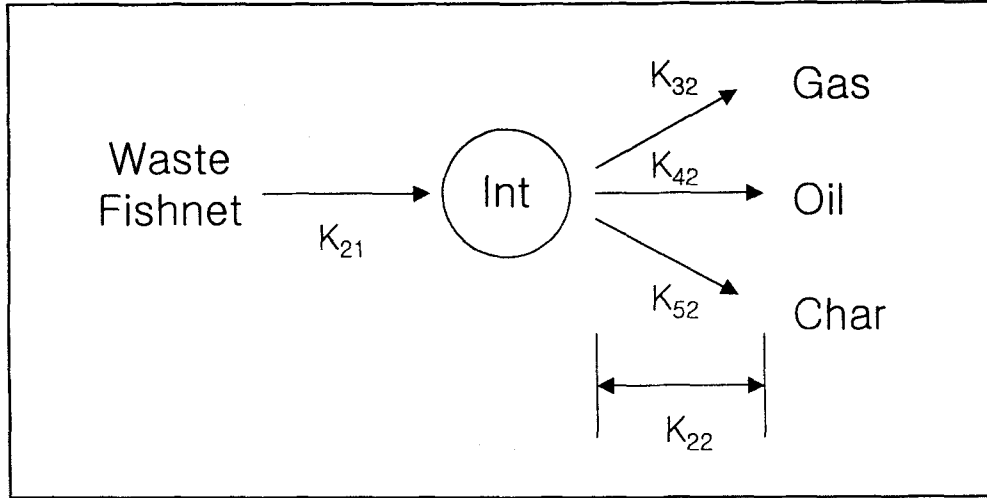
$$\frac{R}{M_{1,0}} = \frac{k_{51}}{k_{11}} + \left(1 - \frac{k_{51}}{k_{11}}\right) \cdot e^{-k_{11}t} \quad (3-19)$$

여기서 R 은 어느 시간 t 에서의 잔류 고형물질의 양(g)이다.

(2) 모델 II

모델 II는 페어망이 열분해되면서 연속반응에 의해 활성 상태인 중간생성물(Intermediate: Int)로 전환되고, 그 중간생성물이 경쟁반응에 의해 가스, 오일, 촉의 부산물로 전환되는 모델로서 가정은 다음과 같다.

- ① 페어망의 열분해 과정에서 연속반응에 의해 활성 상태인 중간생성물이 생성된다.
- ② 중간생성물은 경쟁반응에 의해 가스, 오일, 촉 부산물로 전환된다.
- ③ 가스, 오일, 촉의 생성량과 구성성분은 반응시간에 상관없이 일정하다.
- ④ 페어망의 분해반응 및 부산물의 생성반응은 1차 반응이다.



중간생성물이 생성되는 가정은 여러 논문에서 발표되었으며[10-12], 폐어망의 열분해 과정에서 수분이 제거되어 활성화된 상태로 전환되며[13], 이처럼 활성화된 중간생성물은 경쟁반응에 의해 가스, 오일, 최악의 세 가지 부산물로 전환된다. 이 모델의 열분해 동역학식은 식(3-20)~(3-24)에서 보는 것과 같다.

$$\frac{dM_1}{dt} = -k_{21} M_1 \quad (3-20)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = k_{21} M_1 - (k_{32} + k_{42} + k_{52}) M_2 = k_{21} M_1 - k_{22} M_2 \quad (3-21)$$

$$\frac{dM_3}{dt} = k_{32} M_2 \quad (3-22)$$

$$\frac{dM_4}{dt} = k_{42} M_2 \quad (3-23)$$

$$\frac{dM_5}{dt} = k_{52} M_2 \quad (3-24)$$

위 동역학식을 적분하여 구한 시간의 함수로서의 각 성분의 질량은 식(3-25)~(3-29)에서 보는 것처럼 표현된다. 폐어망은 모델 I과 동일하게 시간에 따라 기하급수적으로 감소하는 반면에 중간생성물은 생성과 분해가 동시에 일어나기 때문에 식(3-26)에서 보는 것처럼 복잡한 관계식으로 표현되며 가스, 오일, 최악 중간생성물에서부터 직접적으로 생성되나, 폐어망으로부터 중간생성물이 생성되기 때문에 폐어망의 분해 반응과도 밀접하게 관련되어 있다. 한편 식(3-25)~(3-29)에서 보는 것처럼 가스, 오일, 최악의 생성량은 각 생성반응상수값의 관계식에 의해 결정된다.

$$M_1 = M_{1,0} \cdot e^{-k_{21} t} \quad (3-25)$$

$$M_2 = \left(\frac{k_{21}}{k_{22} - k_{21}} \right) M_{1,0} (e^{-k_{21}t} - e^{-k_{22}t}) \quad (3-26)$$

$$M_3 = \frac{k_{32} k_{21} M_{1,0}}{(k_{22} - k_{21}) k_{22} k_{21}} \{ (k_{22} - k_{21}) - k_{22} e^{-k_{21}t} + k_{21} e^{-k_{22}t} \} \quad (3-27)$$

$$M_4 = \frac{k_{42} k_{21} M_{1,0}}{(k_{22} - k_{21}) k_{22} k_{21}} \{ (k_{22} - k_{21}) - k_{22} e^{-k_{21}t} + k_{21} e^{-k_{22}t} \} \quad (3-28)$$

$$M_5 = \frac{k_{52} k_{21} M_{1,0}}{(k_{22} - k_{21}) k_{22} k_{21}} \{ (k_{22} - k_{21}) - k_{22} e^{-k_{21}t} + k_{21} e^{-k_{22}t} \} \quad (3-29)$$

어느 시간 t 에서의 잔류 물질(R)은 식(3-30)에서 보는 것처럼 잔류 페어망, 중간생성물, 촉의 총합으로 표현될 수 있으며, 실험결과와 비교할 최종 모델식은 식(3-31)에서 보는 것과 같다.

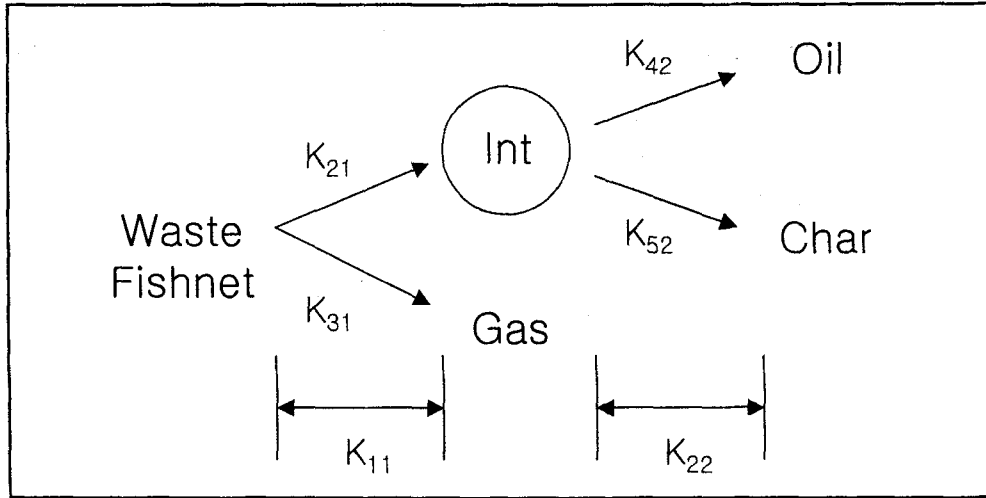
$$R = M_1 + M_2 + M_5 \quad (3-30)$$

$$\frac{R}{M_{1,0}} = \frac{k_{52}}{k_{22}} + \left(1 + \frac{k_{21}}{k_{22} - k_{21}} - \frac{k_{52}}{k_{22} - k_{21}} \right) \cdot e^{-k_{21}t} + \left\{ \frac{k_{52} k_{21}}{(k_{22} - k_{21}) k_{22}} - \frac{k_{21}}{k_{22} - k_{21}} \cdot e^{-k_{22}t} \right\} \quad (3-31)$$

(3) 모델 III

모델 III은 페어망이 열분해되면서 연속반응에 의해 활성 상태인 중간생성물(Intermediate Int)과 가스 부산물로 전환되고, 그 중간생성물이 경쟁반응에 의해 오일, 촉의 부산물로 전환되는 모델로서 가정은 다음과 같다.

- ① 페어망의 열분해 과정에서 연속반응에 의해 중간생성물과 가스부산물이 생성된다.
- ② 중간생성물은 경쟁반응에 의해 오일, 촉 부산물로 전환된다.
- ③ 가스, 오일, 촉의 생성량과 구성성분은 반응시간에 상관없이 일정하다.
- ④ 페어망의 분해반응 및 부산물의 생성반응은 1차 반응이다.



모델 II에서는 폐어망에 함유되어 있는 수분이 제거되면서 중간생성물이 생성되는 형태로 가정하였으나, 모델 III은 분해가 용이한 성분이 가스상태로 배출되면서 중간생성물이 생성되는 것으로 가정하였다. 중간생성물은 경쟁반응에 의해 최종 부산물인 오일, 활로 전환된다. 모델 III의 동역학 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dM_1}{dt} = -(k_{21} + k_{31}) M_1 = -k_{11} M_1 \quad (3-32)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = k_{21} M_1 - (k_{42} + k_{52}) M_2 = k_{21} M_1 - k_{22} M_2 \quad (3-33)$$

$$\frac{dM_3}{dt} = k_{31} M_1 \quad (3-34)$$

$$\frac{dM_4}{dt} = k_{42} M_2 \quad (3-35)$$

$$\frac{dM_5}{dt} = k_{52} M_2 \quad (3-36)$$

위 동역학식을 적분하여 구한 시간의 함수로서의 각 성분의 질량은 식(3-37)~(3-41)로 표현된다. 시간의 함수로서의 중간생성물의 양은 모델 II의 경우와 같으며, 가스 부산물은 중간생성물과 경쟁반응에 의해 생성되므로 폐어망의 전체 분해량에서 일정한 비율만큼 가스부산물이 생성된다. 또한 전체 분해량에 대한 가스부산물의 생성비는 폐어망의 분해상수에 대한 가스부산물의 생성반응상수로서 표현된다.

$$M_1 = M_{1,0} \cdot e^{-k_{11} t} \quad (3-37)$$

$$M_2 = \left(\frac{k_{21}}{k_{22} - k_{21}} \right) M_{1,0} (e^{-k_{11} t} - e^{-k_{22} t}) \quad (3-38)$$

$$M_3 = \left(\frac{k_{31}}{k_{11}} \right) \cdot M_{1,0} \cdot (1 - e^{-k_{11}t}) \quad (3-39)$$

$$M_4 = \frac{k_{42} k_{21} M_{1,0}}{(k_{11} - k_{22}) k_{11} k_{22}} \{ (k_{11} - k_{22}) + k_{22} e^{-k_{11}t} - k_{11} e^{-k_{22}t} \} \quad (3-40)$$

$$M_5 = \frac{k_{52} k_{21} M_{1,0}}{(k_{11} - k_{22}) k_{11} k_{22}} \{ (k_{11} - k_{22}) + k_{22} e^{-k_{11}t} - k_{11} e^{-k_{22}t} \} \quad (3-41)$$

그러므로 어느 시간 t 에서의 잔류물질의 양(R)은 페어망, 중간생성물, 촉의 합으로 식(3-42)으로 표현되고, 실험치와 비교할 최종 모델식은 식(3-43)에서 보는 것과 같이 표현된다.

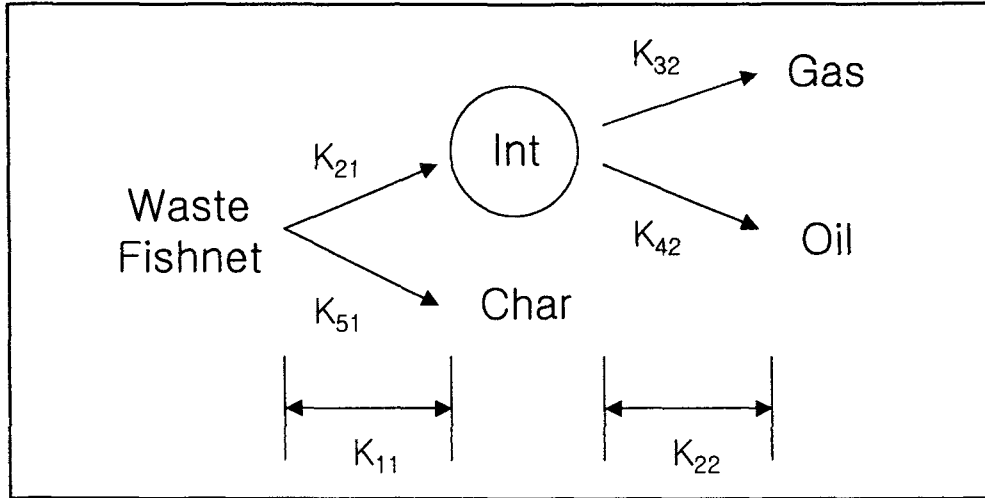
$$R = M_1 + M_2 + M_5 \quad (3-42)$$

$$\frac{R}{M_{1,0}} = \frac{k_{52} k_{21}}{k_{11} k_{22}} + \left\{ 1 + \frac{k_{21}}{k_{22} - k_{11}} + \frac{k_{52} k_{21}}{(k_{11} - k_{22}) k_{11}} \right\} e^{-k_{11}t} + \left\{ \frac{k_{21}}{k_{11} - k_{22}} - \frac{k_{52} k_{21}}{(k_{11} - k_{22}) k_{22}} \right\} e^{-k_{22}t} \quad (3-43)$$

(4) 모델 IV

모델 IV는 페어망이 열분해되면서 연속반응에 의해 활성 상태인 중간생성물(Intermediate: Int)과 촉 부산물로 전환되고, 그 중간생성물이 경쟁반응에 의해 가스, 오일 부산물로 전환되는 모델로서 가정은 다음과 같다.

- ① 페어망의 열분해 과정에서 연속반응에 의해 중간생성물과 촉 부산물이 생성된다.
- ② 중간생성물은 경쟁반응에 의해 가스, 오일 부산물로 전환된다.
- ③ 가스, 오일, 촉의 생성량과 구성성분은 반응시간에 상관없이 일정하다.
- ④ 페어망의 분해반응 및 부산물의 생성반응은 1차 반응이다.



모델 IV는 폐어망이 초기 단계에서 고품 부산물인 촉와 중간생성물이 생성되고, 활성화된 중간생성물이 경쟁반응에 의해 가스와 오일로 전환된다. 따라서 본 모델은 촉가 반응 초기에 생성된다는 가설에 기초하여 설정되었다. 모델 IV의 동역학 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dM_1}{dt} = -(k_{21} + k_{51}) M_1 = -k_{11} M_1 \quad (3-44)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = k_{21} M_1 - (k_{32} + k_{42}) M_2 = k_{21} M_1 - k_{22} M_2 \quad (3-45)$$

$$\frac{dM_3}{dt} = k_{32} M_2 \quad (3-46)$$

$$\frac{dM_4}{dt} = k_{42} M_2 \quad (3-47)$$

$$\frac{dM_5}{dt} = k_{51} M_1 \quad (3-48)$$

위 동역학식을 적분하여 결정한 시간의 함수로서의 각 성분의 질량은 식(3-49)~(3-53)로 표현된다. 시간의 함수로서의 중간생성물 질량함수는 모델 III과 동일한 형태이며, 촉는 중간생성물과 경쟁반응에 의해 생성되며, 촉는 폐어망의 분해량에 대해 일정한 비율로 생성된다. 촉의 생성 비율은 폐어망의 분해속도상수에 대한 촉의 생성반응속도상수의 비로서 표현되며, 가스 및 오일의 생성량은 각각의 생성반응속도에 비례하고 가스와 오일의 발생비율도 가스와 오일의 생성반응속도 비에 의해 결정된다.

$$M_1 = M_{1,0} \cdot e^{-k_{11} t} \quad (3-49)$$

$$M_2 = \left(\frac{k_{21}}{k_{22} - k_{21}} \right) M_{1,0} (e^{-k_{11}t} - e^{-k_{22}t}) \quad (3-50)$$

$$M_3 = \frac{k_{32} k_{21} M_{1,0}}{(k_{11} - k_{22}) k_{11} k_{22}} \{ (k_{11} - k_{22}) + k_{22} e^{-k_{11}t} - k_{11} e^{-k_{22}t} \} \quad (3-51)$$

$$M_4 = \frac{k_{42} k_{21} M_{1,0}}{(k_{11} - k_{22}) k_{11} k_{22}} \{ (k_{11} - k_{22}) + k_{22} e^{-k_{11}t} - k_{11} e^{-k_{22}t} \} \quad (3-52)$$

$$M_5 = \left(\frac{k_{51}}{k_{11}} \right) \cdot M_{1,0} \cdot (1 - e^{-k_{11}t}) \quad (3-53)$$

그러므로 어느 시간 t 에서의 잔류물질의 양(R)은 페어망, 중간생성물, 촉의 합으로 식(3-54)에 의해 표현되며, 실험결과와 비교할 최종 모델식은 식(3-55)에서 보는 것과 같이 표현된다.

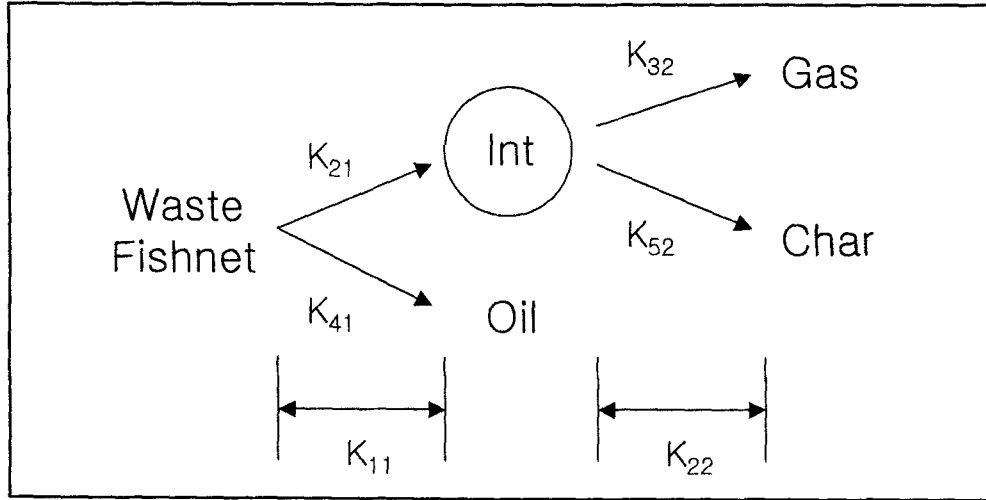
$$R = M_1 + M_2 + M_5 \quad (3-54)$$

$$\frac{R}{M_{1,0}} = \frac{k_{51}}{k_{11}} + \left(1 + \frac{k_{21}}{k_{22} - k_{11}} - \frac{k_{51}}{k_{11}} \right) e^{-k_{11}t} + \left(\frac{k_{21}}{k_{11} - k_{22}} \right) e^{-k_{22}t} \quad (3-55)$$

(5) 모델 V

모델 V는 페어망이 열분해되면서 연속반응에 의해 활성 상태인 중간생성물과 오일 부산물로 전환되고, 그 중간생성물이 경쟁반응에 의해 가스, 촉 부산물로 전환되는 모델로서 가정은 다음과 같다.

- ① 페어망의 열분해 과정에서 연속반응에 의해 중간생성물과 오일 부산물이 생성된다.
- ② 중간생성물은 경쟁반응에 의해 가스, 촉 부산물로 전환된다.
- ③ 가스, 오일, 촉의 생성량과 구성성분은 반응시간에 상관없이 일정하다.
- ④ 페어망의 분해반응 및 부산물의 생성반응은 1차 반응이다.



모델 V에서는 반응 초기 단계에서 폐어망이 열분해 반응에 의해 오일이 생성되고, 폐어망의 구조가 변화되면서 활성화상태의 중간생성물로 전환되며, 그 중간생성물이 경쟁반응에 의해 가스와 최종으로 전환된다는 것으로 모델의 동역학식은 아래에서 보는 것과 같다.

$$\frac{dM_1}{dt} = -(k_{41} + k_{21}) M_1 = -k_{11} M_1 \quad (3-56)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = k_{21} M_1 - (k_{32} + k_{52}) M_2 = k_{21} M_1 - k_{22} M_2 \quad (3-57)$$

$$\frac{dM_3}{dt} = k_{31} M_1 \quad (3-58)$$

$$\frac{dM_3}{dt} = k_{32} M_2 \quad (3-59)$$

$$\frac{dM_5}{dt} = k_{52} M_2 \quad (3-60)$$

위 동역학식을 적분하여 구한 시간의 함수로서의 각 성분의 질량은 식(3-61)~(3-65)으로 표현된다. 폐어망은 다른 모델과 마찬가지로 시간에 따라 기하급수적으로 감소하며, 중간생성물은 생성과 분해가 동시에 일어나므로 어느 시간 t 에서의 중간생성물 양은 폐어망으로부터 생성되는 양과 분해되는 양의 차이에 의해 결정되며, 오일은 중간생성물과의 경쟁반응에 의해 생성되므로 폐어망의 분해되는 양에서 일정한 비율만큼 생성되며 그 비율은 폐어망의 분해속도 상수에 대한 오일의 생성반응속도상수의 비로 표현된다. 가스와 오일의 생성량은 생성반응속도 상수에 비례하며 가스와 오일간의 생성비율은 가스와 오일의 생성반응속도상수 비에 의해 결정된다.

$$M_1 = M_{1,0} \cdot e^{-k_{11} t} \quad (3-61)$$

$$M_2 = \left(\frac{k_{21}}{k_{22} - k_{21}} \right) M_{1,0} (e^{-k_{11}t} - e^{-k_{22}t}) \quad (3-62)$$

$$M_3 = \frac{k_{32} k_{21} M_{1,0}}{(k_{11} - k_{22}) k_{11} k_{22}} \{ (k_{11} - k_{22}) + k_{22} e^{-k_{11}t} - k_{11} e^{-k_{22}t} \} \quad (3-63)$$

$$M_4 = \left(\frac{k_{41}}{k_{11}} \right) M_{1,0} (1 - e^{-k_{11}t}) \quad (3-64)$$

$$M_5 = \frac{k_{52} k_{21} M_{1,0}}{(k_{11} - k_{22}) k_{11} k_{22}} \{ (k_{11} - k_{22}) + k_{22} e^{-k_{11}t} - k_{11} e^{-k_{22}t} \} \quad (3-65)$$

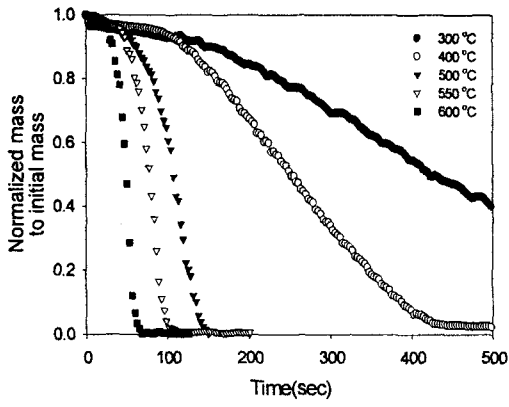
어느 시간 t 에서의 잔류 물질(R) 양은 페어망, 중간생성물, 촉의 합으로 식(3-66)로 표현될 수 있으며, 실험결과와 비교하기 위한 최종 모델식은 식(3-67)에서 보는 것과 같다.

$$R = M_1 + M_2 + M_4 \quad (3-66)$$

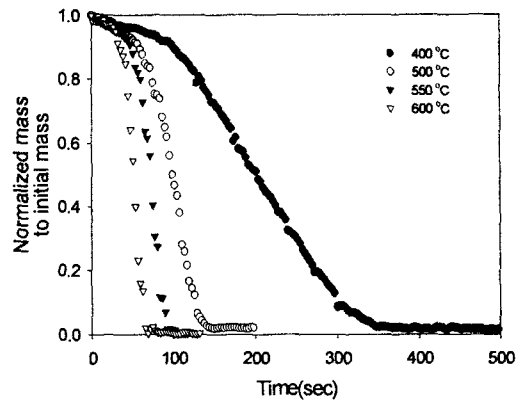
$$\frac{R}{M_{N,0}} = \frac{k_{52}k_{21}}{k_{11}k_{22}} + \left\{ 1 + \frac{k_{21}}{k_{22} - k_{11}} + \frac{k_{52}k_{21}}{(k_{11} - k_{22})k_{11}} \right\} \cdot e^{-k_{11}t} + \left\{ \frac{k_{21}}{k_{11} - k_{22}} - \frac{k_{52}k_{21}}{(k_{11} - k_{22})k_{22}} \right\} \cdot e^{-k_{22}t} \quad (3-67)$$

다. 페어망 열분해 모델의 선정

페어망 종류별로 동역학 실험을 300, 400, 500, 550, 600°C에서 실시하였으며(그림 3-12, 3-13, 3-14), 위에서 제시된 최종 모델식 3-18(모델 I), 3-30(모델 II), 3-42(모델 III), 3-54(모델 IV), 3-65(모델 V)과 실험 결과를 비교하여 최적합도를 구하려고 시도하였으나, 어느 모델식과도 일치하지 않았다. 이는 모델식의 반응가설이 올바르지 않았거나 반응차수를 1차로 가정한 것이 잘못되었다고 판단된다.

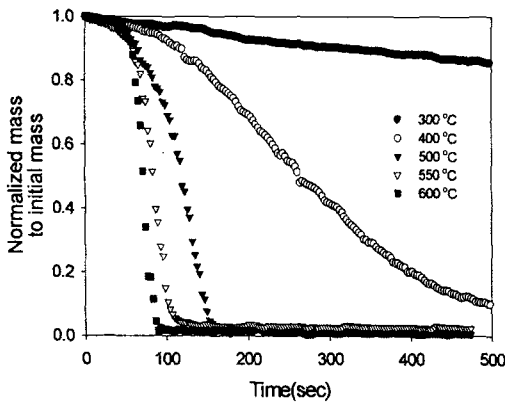


(a) 질소 분위기

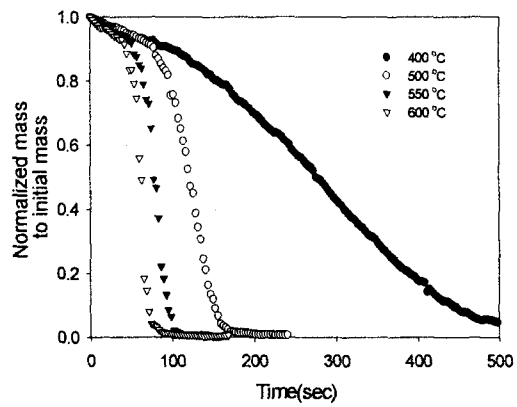


(b) 이산화탄소 분위기

<그림 3-12> PP 페어망의 등온 열분해에 의한 시간에 따른 분해 양상

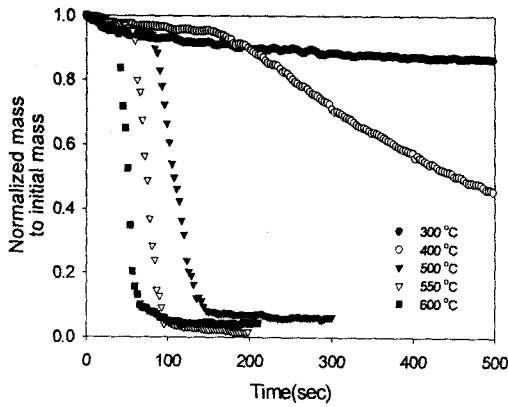


(a) 질소 분위기

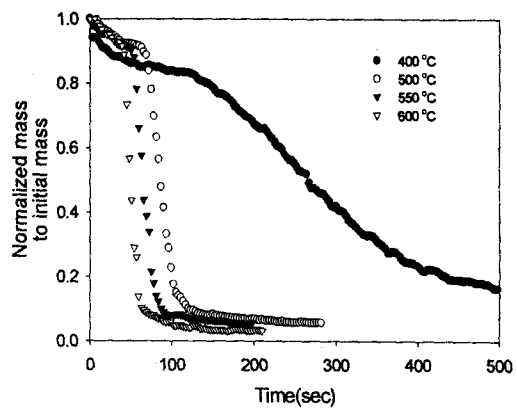


(b) 이산화탄소 분위기

<그림 3-13> PE 페어망의 등온 열분해에 의한 시간에 따른 분해 양상



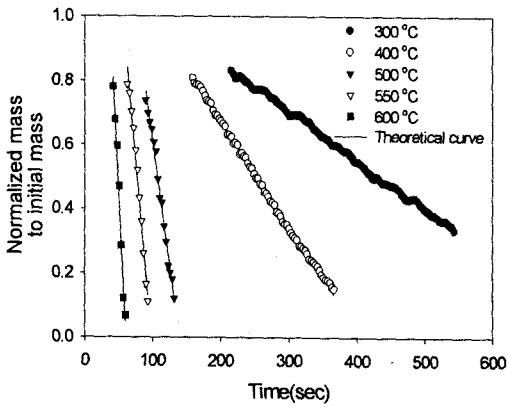
(a) 질소 분위기



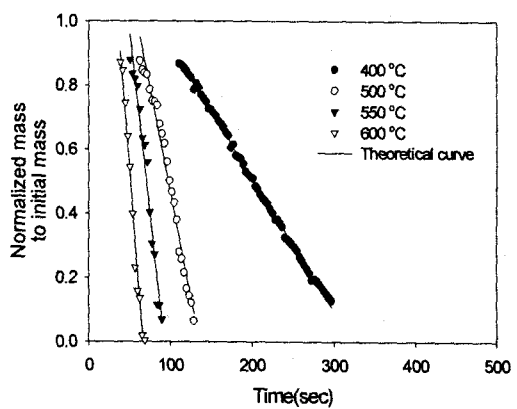
(b) 이산화탄소 분위기

<그림 3-14> Nylon 페어망의 등은 열분해에 의한 시간에 따른 분해 양상

<그림 3-12>~<그림 3-14>에서 보는 것처럼 페어망의 질량이 시간에 대해 직선적으로 감소하여, 페어망의 열분해 반응차수가 0차일 가능성을 제시하였다. 0차 반응이라는 가정을 도입하여 분해 구간에서 실험치와 이론치의 최적합도를 구하였으며, <그림 3-15>~<그림 3-17>에서 보는 것처럼 실험치와 이론치가 잘 일치됨을 알 수 있었다.

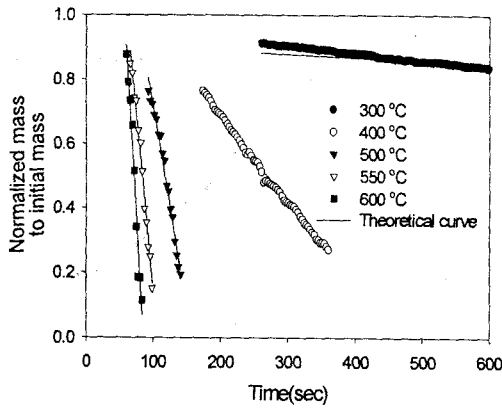


(a) 질소 분위기

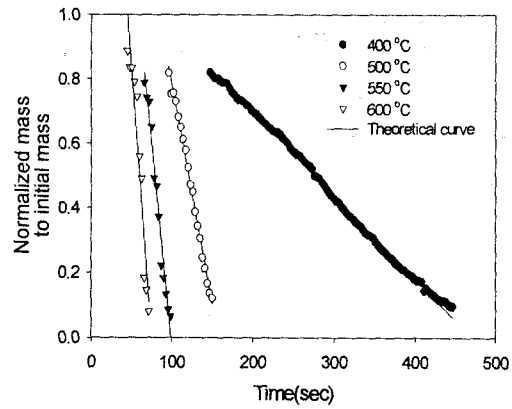


(b) 이산화탄소 분위기

<그림 3-15> PP 페어망의 분해구간에서의 실험치와 이론치의 최적합도

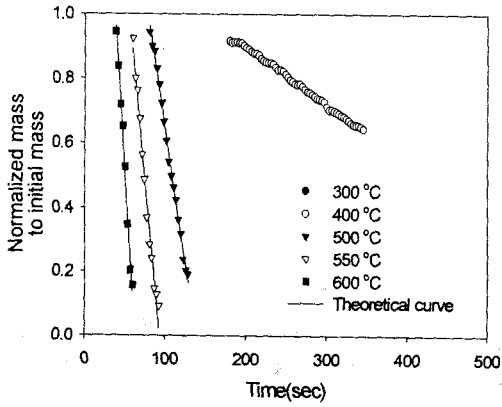


(a) 질소 분위기

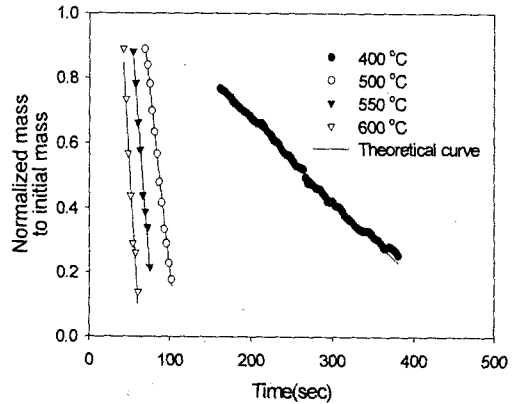


(b) 이산화탄소 분위기

<그림 3-16> PE 페어망의 분해구간에서의 실험치와 이론치의 최적합도



(a) 질소 분위기

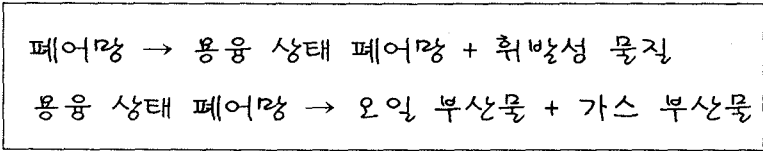


(b) 이산화탄소 분위기

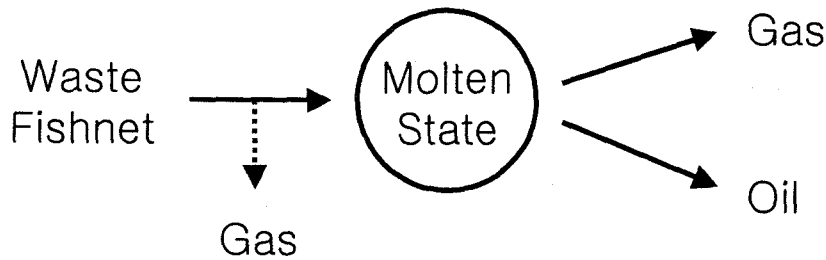
<그림 3-17> Nylon 페어망의 분해구간에서의 실험치와 이론치의 최적합도

일반적으로 반응차수가 0인 경우는 촉매 반응에서나 볼 수 있는 현상이므로 페어망과 같은 합성수지 열분해 반응에서는 적용하기 힘들 것으로 추정된다. 또한 합성수지를 포함한 유기물질의 열분해에서 반응차수가 0차인 경우가 보고된 적이 없었다. 따라서 반응차수가 0차일 가능성은 희박하다고 판단되어, 페어망의 반응 양상을 면밀히 검토하여 새로운 모델식을 개발하여 적합한 형태를 도출할 예정이다. 등은 반응에서 분해되는 양상에 비추어 볼 때 초기에 반응이

지연되는 것으로 미루어(그림 3-12~3-14), PP, PE, Nylon 모두 활성화 상태로 전환된 후에 반응이 진행되는 것으로 추정된다. 이처럼 초기에 반응이 지연되는 것은 고형 상태의 폐어망이 용융되기 위해 일정한 에너지 투입이 필요하며, 이처럼 액상으로 전환되는 용융 단계가 반응 초기에 이루어지는 것으로 추정된다. 한편 반응 초기에 10% 정도의 질량이 감소되는 것으로 미루어 용융 과정에서 불안정한 성분은 휘발되어 가스 상태로 배출되는 것으로 예상된다(그림 3-12~3-14). 또한 그 질량 감소량이 반응 온도와 상관없이 거의 10% 정도인 것으로 볼 때 용융에 의한 가스 생성반응은 경쟁반응이라기 보다는 화학양론적 반응으로 추정된다. 용융된 폐어망은 지속적인 외부 에너지 공급에 의해 본격적으로 열분해되기 시작하며, 경쟁반응을 통해 가스, 오일로 전환되는 것으로 추정된다. PP와 PE 폐어망 열분해 경우 최악의 생성이 거의 없기 때문에 최악의 생성은 무시해도 될 것이다. 이러한 열분해 반응 현상을 개념적으로 표현하면 아래에서 보는 것과 같고,



이를 도식화된 모델로 나타내면 <그림 3-18>에서 보는 것과 같다.



<그림 3-18> 폐어망의 열분해 모델

본 모델의 가정은 첫째, 용융반응은 0차 반응, 둘째, 초기에 생성되는 휘발가스는 화학양론반응이고, 셋째, 용융 폐어망의 열분해는 n차 반응이다. 이러한 가정을 근거한 반응모델을 물질수지에 근거한 반응 동역학식으로 표현하면 아래에서 보는 것과 같다.

$$\frac{dM_1}{dt} = -k_{11} - \nu_3 k_{11} \tag{3-68}$$

$$\frac{dM_2}{dt} = k_{11} - k_{22} M_2^n \quad (3-69)$$

$$\frac{dM_3}{dt} = \nu_3 k_{11} \quad (3-70)$$

$$\frac{dM_4}{dt} = k_{42} M_2^n \quad (3-71)$$

$$\frac{dM_5}{dt} = k_{52} M_2^n \quad (3-72)$$

여기서 M_1, M_2, M_3, M_4, M_5 는 각각 페어망의 질량(g), 용융 상태 페어망 질량(g), 초기에 휘발되는 가스량(g), 용융 상태 페어망 열분해에 의해 생성되는 가스량(g), 용융상태 페어망 열분해에 의해 생성되는 오일량(g)이다. k_{11} 은 용융속도(g/sec), ν_3 는 초기 휘발되는 가스의 화학양론계수, k_{22} 는 용융상태의 페어망의 열분해 반응속도상수, k_{42} 는 열분해 가스부산물의 생성반응속도상수, k_{52} 는 열분해 오일 부산물의 생성반응속도상수이다.

3절. 페어망의 열분해 부산물의 특성 분석

본 연구개발 단계의 목적은 열분해 반응 조건에 따른 부산물에 대한 기초적인 자료를 수집하기 위한 것이다. 열분해 부산물 특성 분석은 부산물의 종류와 양뿐만 아니라 질적인 측면에서 이루어졌으며, 반응 조건에 따라 부산물의 종류, 양, 질이 달라지기 때문에 주요 반응 변수인 승온율, 반응 온도, 반응 시간, 운반기체 종류에 따라 부산물의 특성을 분석하였다.

1. 실험방법 및 장치

가. 실험방법

(1) 승온율 실험

본 실험은 일정한 승온율로 반응 온도를 상승시킬 경우 승온율에 따라 부산물의 특성이 어떻게 변하는가를 살펴보는 데 그 목적을 두고 있다. 시료는 잘게 자른 후에 ~20g을 반응기에 투입하였고, 반응 시작 전에 30분 동안 질소가스를 주입하여 반응기와 시료에 잔류하고 있는 공기를 제거하였다. 또한 승온율 제어를 위해서는 상승 온도의 오차 범위가 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 이내로 유지할 수 있는 컴퓨터 제어가 가능한 시스템을 주문 제작하여 사용하였고, 승온율은 5, 10, $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 세 경우를 테스트하였다. 열분해되어 배출되는 가스는 먼저 70°C 에서 응축시켜 중유를 회수하였고, 2단계에서는 0°C 로 응축하여 경유 성분을 회수하였다. 운반가스는 질소 또는

이산화탄소를 사용하였고, 유량은 100ml/min을 유지하였다. 상온(25⁰C)에서 반응을 시작하여 최대 600⁰C까지 반응시켰으며, 반응이 끝난 후 생성된 오일과 촉를 회수하여 분석하였다.

(2) 반응 온도

본 실험은 등온 열분해하여 반응온도에 따라 생성되는 부산물의 특성을 파악하고 열분해 최적 조건을 결정하기 위한 기초 자료를 제공하기 위한 데 그 목적을 두고 있다. 반응 온도에 따른 열분해 특성을 파악하기 위해 등온 열분해 장치를 이용하여 실험하였으나, 관 막힘 현상등의 문제점이 발견되어 비등온 열분해 장치를 이용하여 실험을 진행하고 있다. 반응은 상온에서 양질의 오일을 생성할 수 있는 승온율인 5⁰C로 최종 목표 온도까지 상승시킨 후 60분 반응시킨다. 반응온도는 300, 400, 500, 600⁰C를 계획하고 있다. 시료 주입량, 온도제어와 응축기의 조건은 승온율 실험과 동일하다.

(3) 반응 시간

본 실험은 반응 시간이 부산물의 특성에 미치는 영향을 관찰하고, 에너지 투입량이 적은 조건에서 양질의 부산물을 회수할 수 있는 최적 반응시간을 결정하기 위한 데 그 목적을 두고 있다. 반응기는 비등온 열분해 반응기를 이용하여 등온실험 방법과 동일하게 일정온도까지 5⁰C/min으로 승온시킨 후 반응시간을 변화시키면서 반응시간에 따른 부산물의 특성을 파악하게 된다. 반응 온도는 저온 영역인 300⁰C와 400⁰C를 실시하였고, 반응시간은 1시간, 2시간, 3시간으로 실험하였다. 시료 주입량, 온도제어와 응축기의 조건은 승온율 실험과 동일하다. 그러나, 300, 400⁰C에서는 거의 반응이 일어나지 않았다. 특히 300⁰C에서는 거의 분해가 이루어지지 않았고, 400⁰C에서는 분해가 일어났으나 미미한 수준에 불과하였다.

(4) 운반기체의 종류 및 양

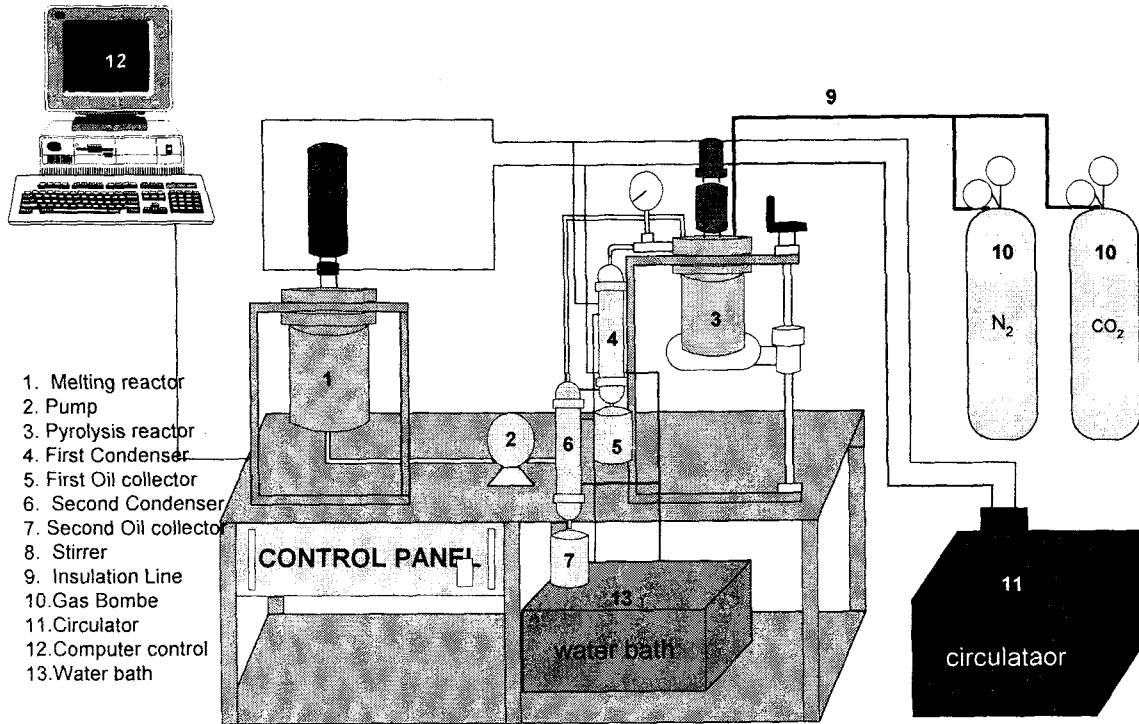
본 실험은 운반기체의 종류와 양의 변화에 따른 열분해 부산물의 회수 특성을 파악하고자 실험하였다. 시료는 PP(어망), PP(폐어망), PE(어망), PE(폐어망), Nylon(어망), Nylon(폐어망)으로 총 6개를 사용하였으며, 운반기체는 질소와 이산화탄소를 사용하였고, 승온율 실험, 반응온도, 반응시간에 따른 동일한 실험을 운반기체를 변화시켜 실행하였다.

나. 실험장치

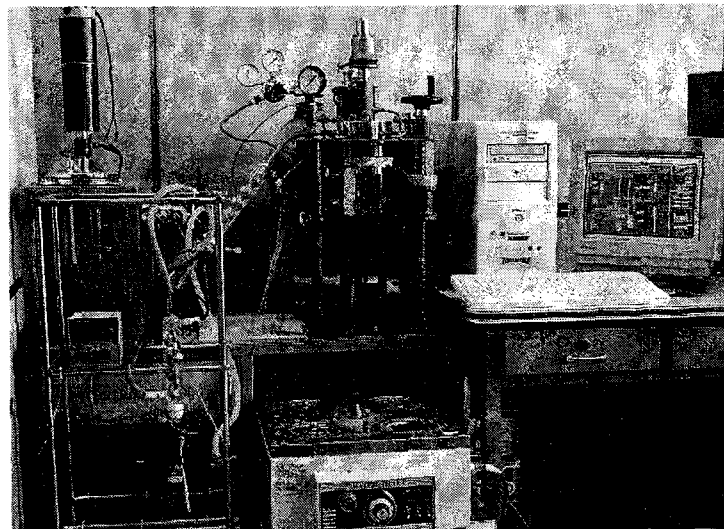
(1) 비등온열분해 장치

본 장치의 제작 목적은 승온율, 반응온도, 반응시간, 운반기체의 종류 및 양이 부산물 특성에 미치는 영향을 파악하기 위한 목적으로 설계 제작되었으며, 비등온 회분식 형태의 열분해로(열분해 용량은 최대 200g)이다. 본 반응기는 등온, 비등온 반응 뿐만 아니라 생성오일의 생성 동역학을 연구할 수 있도록 설계되어 있다. 비등온 반응은 일반적인 비등온 회분식 열반응처럼 시료를 투입한 후에 반응 온도를 상온에서 원하는 최종 반응 온도까지 상승시키는 반면에 등온 반응을 위해서는 반응로를 원하는 온도까지 승온시킨 후에 용융로에서 액상으로 전환된 액상의 폐어망을 주입시켜 등온 열분해 반응 특성을 조사할 수 있다. 한편 동역학은 생성된 오일의 시간당 발생량을 지속적으로 측정하여 결정할 수 있다.

본 열분해로의 주요 구성은 칫재, 제어부, 둘째, 용융부, 셋째, 열분해 반응부, 넷째, 오일 응축부로 이루어져 있다. 제어부는 온도 조절을 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 이내로 조절 가능한 고정밀성의 장치로 구성되어 있으며, 완전 자동화 시설로 컴퓨터로 운전 조절할 수 있도록 설계되어 있다. 용융부(1)는 체적이 1000cm^3 이고, 폐어망을 200°C 이상의 용융 온도에서 고상의 폐어망을 녹여 액상으로 전환시키는 곳이다. 액상으로 전환시키는 목적은 폐어망을 균일한 형태로 만들어 열분해 반응의 항상성을 유지시켜 등온 열분해 반응의 특성을 조사하기 위한 것이다. 용융된 폐어망은 이송 펌프(2)에 의해 열분해 반응기(3)로 주입되어 등온에서 열분해 반응이 진행된다. 이송 과정에서 액상 폐어망이 냉각 응고되는 것을 방지하기 위해 이송관을 보온 처리하였다. 열분해로는 체적이 200cm^3 이고, 내부에 교반시설이 설치되어 있어 반응물질의 균일성을 유지하도록 설계되어 있으며, $\sim 200^{\circ}\text{C}$ 로 가열된 질소 또는 이산화탄소 가스를 $100\text{ml}/\text{min}$ 의 유량으로 반응기에 주입시킨다. 한편 열분해되어 생성된 가스와 오일은 2단계 응축과정을 거치며 1단계 응축설비(4)는 70°C 로 경유를 오일수집장치(5)에서 포집하고, 2단계는 Circulator(11)에 의해 0°C 정도까지 냉각시켜 경유를 오일수집장치(7)에서 포집한다.



<그림 3-19> 비등온 회분식 반응기의 개략도



<사진 3-2> 비등온 회분식 반응기

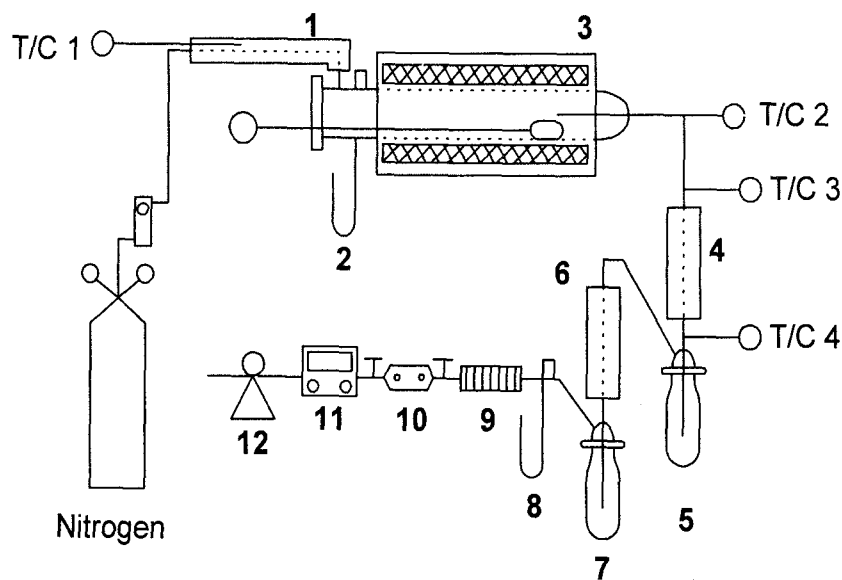
(2) 등온열분해 장치

본 장치는 등온에서의 열분해 부산물의 특성을 분석하기 위해 제작된 등온 회분식 반응기로 외부가스 주입부, 반응부, 그리고 응축장치로 구성되어 있고(그림 3-20), 반응온도는 P.I.D. (Proportional Band, Intergated time, Derivative time) 제어를 사용 조정하였다. 반응로에는

SUS 24mesh로 제작된 시료 바스켓은 반응로 내부로 투입할 수 있는 SUS 환봉과 연결되어 있고, 반응로의 재질은 SUS304이며, 50mm(I.D)×570mm(L)의 크기로 되어 있고, 반응로를 원하는 온도까지 승온시킨 후에 반응로에 시료가 담긴 바스켓을 투입하여 각각의 반응온도에서 시간에 따른 열분해 실험을 수행하였다.

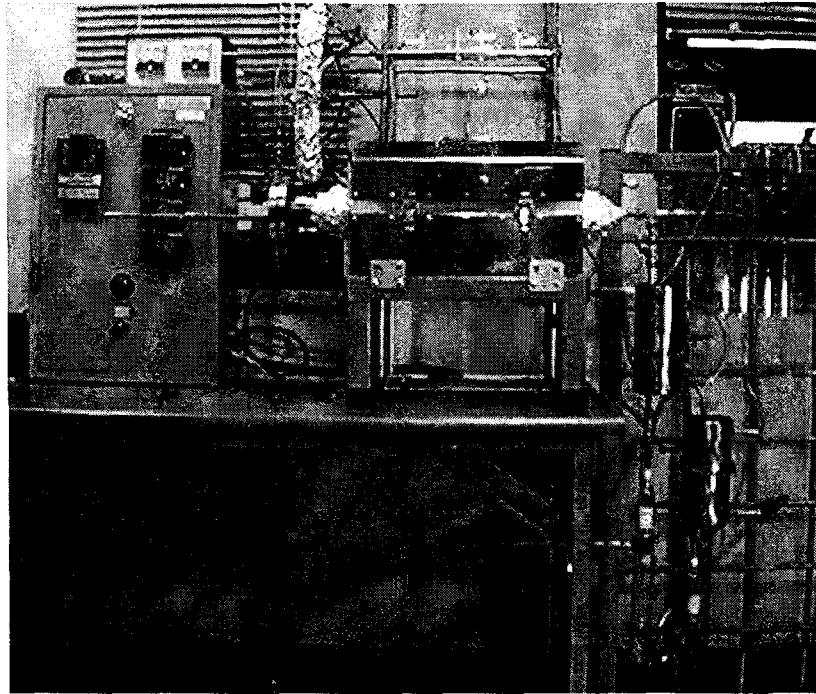
반응동안에 공기의 유입으로 시료가 산화되는 것을 막고 잔류 공기를 제거하기 위해 200±0.5°C로 예열된 질소가스를 250ml/min의 유량으로 공급하였으며, 2차 반응을 막기 위해 발생되는 휘발성물질을 순간적으로 배출시키고, 반응로 내압을 일정하게 유지시키기 위해 진공펌프를 설치하였다. 한편 압력의 변화를 확인하기 위해 반응로 내부와 흐름 중간에 압력계(Manometer)를 설치하였고, 반응온도는 300, 350, 400, 450, 500±0.5°C의 등온조건에서 수행하였다.

부위별 반응온도를 측정하기 위해 <그림 3-20>에서 보는 바와 같이 열전대(Thermocouple)는 예열기, 반응로, 그리고 응축기 전·후로 총 4개를 설치하였다. 열분해 반응에 의해 생성된 오일을 가스와의 분리하기 위해 냉각시설을 설치하였으며, 중유(Heavy oil)는 70°C에서 급속 냉각·분리하였고, 경유(Light oil)는 0°C에서 냉각 분리하였다.



1. 운반기체 예열기, 2. 압력계, 3. 등온 열분해장치, 4. 중유 응축설비, 5. 중유 저장장치, 6. 경유 응축설비, 7. 경유 저장장치, 8. 압력계, 9. 불순물 제거 필터, 10. 가스 포집기, 11. 가스 유량계, 12. 진공펌프

<그림 3-20> 등온 열분해 장치의 개략도



<사진 3-3> 등은 열분해 장치

2. 반응 조건에 의한 부산물 특성

(가) 승온율

승온율 실험은 세 승온율 5, 10, 15⁰C/min을 적용하였으며, 최종 반응온도는 600⁰C로 설정하였다. 승온율별로 생성되는 가스, 오일, 촉의 생성율은 <표 3-11>에서 보는 것과 같다. 순수수지와 어망을 열분해하는 경우에는 촉의 생성량이 Nylon을(1~3%) 제외하고는 측정이 불가능할 정도로 거의 생성되지 않았으나, 폐어망의 경우는 적게는 1.2%에서 최고 5.8%까지 생성되었다. 어망과 비교하여 폐어망에서 촉의 양이 높아진 것은 순수 촉의 양이 증가하였다기 보다는 해수 성분 중의 금속성분인 Na, Ca, Mg와 불순물에 의한 것으로 추정된다.

한편 오일 생성 측면에 있어서는 PP 순수수지가 초기 투입량 대비하여 오일이 85% 정도 생성되었으나, PP 어망과 폐어망은 70%로 순수수지와 비교하여 15% 정도 감소하였다. 반면에 오일 생성량이 감소한 양만큼 가스 생성량이 15% 증가하였고(표 3-11), 이는 어망과 폐어망에 출현하는 첨가제와 해수의 금속 잔류물이 가스 부산물 생성 반응을 상대적으로 촉진시키기 때문으로 판단된다. 또한 PE 순수수지는 오일 생성량이 73% 정도이나, PE 어망과 폐어망은 70% 정도로 감소 폭이 PP처럼 크지는 않다. Nylon 순수수지에 대한 실험은 진행 중이므로 현재 비교할 수는 없으나 다른 경우와 유사한 양상을 보일 것으로 추정된다. Nylon 어망과 폐어

망의 경우도 오일 생성량이 초기 투입량 대비하여 70% 수준으로 상당히 많은 양의 오일이 생성됨을 알 수 있다.

<표 3-11> 질소분위기에서 승온율별 PP, PE, Nylon 순수수지, 어망, 폐어망의 부산물 생성비율(최종 반응온도 : 600°C)

종 류	성 분	승온율 (°C/min)	오일생성율 (%)	가스생성율 (%)	취생성율 (%)	소 계	비 고
순수수지	PP	5	86.9	13.1	ND	100.0	
		10	-	-	-	-	실험진행중
		15	83.4	16.6	ND	100.0	
		평균	85.2±2.5	14.8±2.5	ND	100.0	
	PE	5	73.4	26.6	ND	100.0	
		10	75.8	24.2	ND	100.0	
		15	72.4	27.6	ND	100.0	
		평균	73.9±1.7	26.1±1.7	ND	100.0	
	Nylon	5	-	-	-	-	실험진행중
		10	-	-	-	-	실험진행중
		15	-	-	-	-	실험진행중
		평균					
어망	PP	5	67.8	32.2	ND	100.0	
		10	71.9	28.1	ND	100.0	
		15	70.6	29.4	ND	100.0	
		평균	70.1±2.1	29.9±2.1	ND	100.0	
	PE	5	69.5	30.5	ND	100.0	
		10	69.1	30.9	ND	100.0	
		15	74.5	25.5	ND	100.0	
		평균	71.0±3.0	29.0±3.0	ND	100.0	
	Nylon	5	79.8	16.6	3.6	100.0	
		10	73.4	25.4	1.2	100.0	
		15	-	-	-	-	실험진행중
		평균	76.6±4.5	21.0±6.2	2.4±1.7	100.0	
폐어망	PP	5	71.1	27.7	1.2	100.0	
		10	71.5	27.1	1.4	100.0	
		15	70.5	28.2	1.3	100.0	
		평균	71.0±0.5	27.7±0.6	1.3±0.1	100.0	
	PE	5	71.4	26.0	2.6	100.0	
		10	71.1	27.1	1.8	100.0	
		15	76.3	21.8	1.9	100.0	
		평균	72.9±2.9	25.0±2.8	2.1±0.4	100.0	
	Nylon	5	71.0	23.2	5.8	100.0	
		10	58.8	38.9	2.3	100.0	실험값이상
		15	70.6	25.5	3.9	100.0	
		평균	70.8±0.3	24.4±1.6	4.9±1.3	100.0	

ND: 측정 불가능할 정도로 낮은 양

일반적으로 목표 온도에 다다르기 위해서는 승온율이 높을수록 반응 시간이 짧아지기 때문에 오일 발생량이 증가하는 반면에 가스 발생량은 감소할 것으로 예측하였으나, 승온율에 따라 오일 및 가스 발생량에 있어서는 큰 차이가 없는 것으로 미루어 목표 온도가 600°C에서는 승온

율의 영향이 미미한 것으로 판단된다. 600°C까지 승온하는 과정에서 충분한 반응이 진행되어 대부분의 부산물이 안정화된 상태에서 생성되므로 양적인 측면 뿐만 아니라 질적 측면에서도 거의 변화가 없는 것으로 추정된다.

전술했듯이 폐어망은 PP, PE, Nylon이 혼재되어 있기 때문에 각 성분에 의한 부산물 생성을 자료보다는 혼합 폐어망으로부터 생성되는 부산물의 양을 예측하는 것이 필요하다. 혼합 폐어망의 경우 세 종류의 폐어망 구성 비율에 따라 부산물의 생성비율도 달라지며 이를 일반화된 부산물 수득율식으로 표현하면 아래에서 보는 것과 같다.

부산물 수득율 산출식

(1) 오일 수득율 : $\eta_{oil}(\%) = 70.9 \cdot f_{PP} + 72.9 \cdot f_{PE} + 70.8 \cdot f_{NL}$
 (2) 가스 수득율 : $\eta_{gas}(\%) = 27.7 \cdot f_{PP} + 25.0 \cdot f_{PE} + 24.4 \cdot f_{NL}$
 (3) 촉 수득율 : $\eta_{cat}(\%) = 1.3 \cdot f_{PP} + 2.1 \cdot f_{PE} + 4.9 \cdot f_{NL}$
 <반응조건> 질소 분위기, 비등온 10°C/min, 최종 반응온도 600°C

위 식에서 f_{PP} , f_{PE} , f_{NL} 은 폐어망에서 PP, PE, Nylon이 차지하는 중량비로서 <표 3-1>에 의하면 각각 45.0, 22.8, 20.8%이고, 폐어망으로부터 금속추와 불연분을 제외한 PP, PE, Nylon 폐어망의 성분비는 50.8, 25.7, 23.5%이다. 그러므로 금속추와 불연분을 혼합하여 열분해 시설에 투입하는 경우에는 오일, 가스, 촉의 수득율이 각각 63.3, 23.2, 13.5%이고, 여기서 촉은 금속추와 불연분을 포함한 고형 잔류물 전체를 의미하고, 열분해 반응 결과 생성된 순수한 촉은 2.1%이다. 반면에 금속추 등의 불연분을 전처리에서 제거하고 가연성분인 PP, PE, Nylon 폐어망만 열분해한다면 오일, 가스, 촉의 수득율은 각각 71.4, 26.2, 2.4%로 오일 생성율을 70% 이상 유지할 수 있다.

한편 폐어망 열분해 부산물을 질적인 측면에서 평가하는 것이 필요하며, 오일의 경우는 원소 성분, 점도와 발열량, 가스의 경우는 발열량, 촉의 경우는 원소분석, 삼성분, 발열량 등을 이용하여 부산물을 평가하였다.

폐어망 열분해시 70% 이상이 오일이므로 오일 가치를 평가하는 것이 상당히 중요하다. 오일의 원소성분 분석은 <표 3-12>에서 보는 것과 같이 어망과 폐어망이 큰 차이가 없었다. PP와 PE의 경우는 탄소(C)가 85%로 압도적으로 높은 편이고, 다음은 수소(H)로서 14% 정도를 차지한다. C/H값이 ~6.0으로 상당히 낮은 편이므로(벤젠 : 12) 안정된 상태를 유지할 것으로 추정되며, 불포화, 포화상태의 유기화합물이 다량 존재할 것으로 추정된다. PP와 PE 열분해 오일에서는 화학구조식으로 볼 때는 질소 성분이 없어야 되나 1.0% 정도 나타났으며, 이는 첨가제인 색소 안료 중의 질소 성분에 의한 것으로 추정된다. 반면에 황성분은 전혀 검출되지 않았다. 반면에 Nylon의 경우는 탄소(C)가 63% 수준이고, C/H 비도 6.3으로 PP, PE와 유사하나,

질소 성분이 13% 정도로 상당히 높은 편이다. 그러므로 Nylon 열분해에 의해 생성된 오일을 연료로 사용하는 경우에는 NO_x가 발생할 것으로 예상된다. 폐어망 오일은 PP, PE, Nylon에 의한 혼합오일이기 때문에 폐어망의 종류별 구성에 따른 혼합오일의 원소성분 예측치는 탄소(C), 수소(H), 산소(O), 질소(N), 황(S), 염소(Cl) 성분이 각각 80.0, 13.5, 3.3, 3.2, 0.0, 0.0%이다. 탄소와 수소 함량이 전체의 93.5%를 차지하는 반면 질소 성분이 3.2%, 황과 염소성분은 검출되지 않았다. 그러므로 폐어망 열분해 오일을 연료로 사용하는 경우 NO_x의 발생은 기대되나, SO_x와 HCl은 배출되지 않을 것이다.

<표 3-12> 질소 분위기에서 어망과 폐어망의 열분해 오일 부산물의 승온율에 따른 원소성분 분석치

종 류	성 분	승온율 (°C/min)	탄소 (C)	수소 (H)	질소 (N)	황 (S)	기타 (산소)	합 계	비 고
어망	PP	5	-	-	-	-		-	분석 도중 휘발되어 원소분석이 불가능
		10	-	-	-	-		-	분석 도중 휘발되어 원소분석이 불가능
		15	84.7	14.3	1.0	0.0		100.0	
	PE	5	85.8	13.3	0.9	0.0		100.0	
		10	84.9	14.9	0.2	0.0		100.0	
		15	84.4	14.9	0.7	0.0		100.0	
	Nylon	5	63.3	10.0	13.2	0.0	13.5	100.0	
		10	-	-	-	-	-	-	
		15	-	-	-	-	-	-	
폐어망	PP	5	-	-	-	-		-	분석 도중 휘발되어 원소분석이 불가능
		10	-	-	-	-		-	분석 도중 휘발되어 원소분석이 불가능
		15	84.8	14.3	0.9	0.0	-	100.0	
	PE	5	84.5	14.8	0.7	0.0	-	100.0	
		10	84.7	14.8	0.5	0.0	-	100.0	
		15	84.8	14.6	0.6	0.0	-	100.0	
	Nylon	5	-	-	-	-	-	-	
		10	-	-	-	-	-	-	
		15	63.4	10.1	13.0	0.0	13.5	100.0	

한편 오일의 점도는 연료로서의 가치를 평가하는데 중요한 지표로서 구성물질의 탄소 체인수가 낮을수록 점도가 떨어지며 연료로서의 가치가 높은 것으로 알려지고 있다. 등유, 경유, 휘발유 순으로 점도가 낮으며, 등유와 경유의 탄소 체인수는 $C_{12}\sim C_{25}$, 휘발유는 $C_5\sim C_{11}$ 인 것으로 알려지고 있다.

승온율이 오일 점도에 미치는 영향은 <표 3-13>에서 보는 것처럼 뚜렷하게 나타났다. 승온율이 낮을수록 오일의 점도가 낮아지며, 이는 탄소수가 낮은 물질의 양이 증가하기 때문으로 추정된다. 승온율이 낮을수록 최종 목표 온도에 도달하는데 소요되는 시간이 길어지므로 외부에서 더 많은 에너지를 공급받게 되며, 불안정한 고분자 물질의 결합을 끊어 저분자 물질로 전환시킬 기회가 많아지기 때문으로 풀이된다.

Nylon은 세 승온율 모두에서 액체 상태로 출현하였으나 전술했듯이 높은 승온율에서 오일의 점도가 높아졌다. PP 페어망은 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서는 질이 우수한 오일이 생성되었으나, 그 이상의 승온율에서는 고체 상태가 동시에 출현하여 오일 부산물의 점도가 상승된 것으로 나타났다. PE는 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서만 점도가 상당히 높은 액상이고, 그 이상의 승온율에서는 생성 오일이 냉각되면서 왁스 형태의 고형물질로 전환되었다. 왁스 성분은 고체 연료로 활용할 수 있을지 모르나, 열분해 가스의 냉각 과정에서 응고되어 응축설비의 관 막힘 현상이 발생하였고, 전체 시스템 운전에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

<표 3-13> 오일 부산물의 점도 및 냉각 후의 최종 생성 상태

페어망 종류	승온율($^{\circ}\text{C}$)		
	5	10	15
PP	점도 낮은 액체	점도 높은 액체와 고체	고체
PE	점도 높은 액체	고체	고체
Nylon	점도 낮은 액체	점도 높은 액체	점도 높은 액체

<표 3-14>에서 보는 것처럼 세 성분 모두 순수수지, 어망, 페어망 열분해 오일의 발열량이 큰 차이가 없으며, 불순물을 함유한 발생 상태의 페어망을 열분해한 혼합 오일의 발열량은 $9,183\pm 43$ kcal/kg이고, 불순물을 제거한 순수 페어망의 열분해에 의해 생성된 혼합 오일은 $10,365\pm 49$ kcal/kg이다. 한편 혼합 페어망의 발열량은 9,088 kcal/kg이며, 가연성분 혼합 페어망만은 10,256 kcal/kg으로 혼합 오일의 발열량과 큰 차이가 없는 것으로 미루어 페어망이 보유하고 있는 에너지의 대부분이 열분해 과정에서 오일 부산물로 전이되었고, 오일의 에너지 수

특율이 높은 것으로 미루어 폐어망 열분해는 오일 생성 측면에서 경쟁력이 있을 것으로 사료된다.

<표 3-14> 질소 분위기에서 폐어망 열분해에서 생성된 오일 부산물의 발열량
단위 : kcal/kg

항 목		승 온 율(°C)			평 균
		5	10	15	
순수수지	PP	11,142	11,103	11,193	11,146±45
	PE	11,241	11,255	11,256	11,251±8
	Nylon	-	-	-	-
어 망	PP	11,167	11,144	11,140	11,150±15
	PE	11,269	11,244	11,285	11,266±21
	Nylon	7,625	-	-	7,625
폐어망	PP	11,230	11,155	11,168	11,184±40
	PE	11,239	11,239	11,194	11,224±26
	Nylon	7,717	7,743	7,490	7,650±139
혼합 폐어망	불연분 포함 ¹	9,221	9,193	9,136	9,183±43
	불연분 제외 ²	10,408	10,376	10,311	10,365±49

1. 금속추와 흙 등의 불연분을 포함한 상태
2. 금속추와 흙 등의 불연분을 전처리하여 제거한 상태

가스 부산물의 경우는 발열량으로 연료로서의 가치를 평가하는 것이 필요하며, <표 3-15>의 가스 원소 조성에 근거하여 가스 발열량을 Dulong식으로부터 결정하였다. 가스 부산물의 원소 조성은 초기 폐어망의 원소 분석치와 오일 및 촉 원소 분석치를 비교하여 결정하였다.

<표 3-15> 가스 부산물의 원소 조성(질소분위기)

항 목	탄소(C)	수소(H)	산소(O)	질소(N)	황(S)	합계
혼합 폐어망 ¹	78.4	13.6	3.8	2.8	0	98.6 ²
오일	57.6	9.7	2.4	2.3	0	72 ³
가스	20.7	3.9	1.5	0.5	0	26.6
가스 (백분율로 환산)	74.3	13.8	5.2	1.7	0.0	100.0

1. 금속추와 흙 등의 불연분을 전처리하여 제거한 상태

2. 폐어망 중에서 수분 및 불연성분 제외했기 때문이 100이 아님
3. 금속추 등의 불순물 제외한 폐어망 대비하여 오일의 평균 생성 비율

Dulong식을 활용하여 결정한 가스 고위발열량은 $13,668 \text{ kcal/Nm}^3$ 으로 LPG 수준에 가까운 고질 가스이다. 그러나 일반적으로 질소 또는 이산화탄소를 운반기체로 활용하는 경우 운반기체에 의한 희석 효과에 의해 발열량이 크게 떨어질 것으로 판단된다. 그러므로 질소 또는 이산화탄소 등의 운반기체 사용을 최소화하는 것이 가스 부산물의 연료로서의 가치를 높은 수준으로 유지할 수 있다고 판단된다.

좌 부산물은 발생량 자체가 ~2.0% 정도밖에 안되기 때문에 부산물 활용 차원에서는 중요하지 않으며, 좌의 발생량이 워낙 적기 때문에 여러 차례 실험을 통해 회수된 좌를 합하여 특성을 분석하였다. 한편 PE 폐어망을 열분해하는 경우 좌의 발생이 거의 없기 때문에 발열량을 분석하기가 거의 불가능하였다. 따라서 소량이라도 측정이 가능한 원소 분석을 통하여 PE 폐어망 열분해 부산물인 좌의 발열량은 Dulong식으로부터 간접적으로 결정하였다.

좌의 원소분석, 함성분, 발열량의 분석 자료는 <표 3-16>에서 보는 것과 같으며, PP와 PE 폐어망의 경우는 85% 정도가 불연성분으로 구성되어 있고, 발열량도 $1,000 \text{ kcal/kg}$ 정도 밖에 지나지 않는다. 반면에 Nylon은 가연성분의 함량이 높은 편이고, 발열량도 $4,660 \text{ kcal/kg}$ 으로 저급 석탄 수준이다. 이처럼 Nylon에서 좌 발생량이 높은 것은 좌 성분 중에 가연성분 함량이 상대적으로 높기 때문이며, Nylon은 열분해에 의해 대부분이 모노머로 전환되며, 이러한 과정에서 잔류물이 좌를 형성하면서 안정화되는 것으로 판단된다.

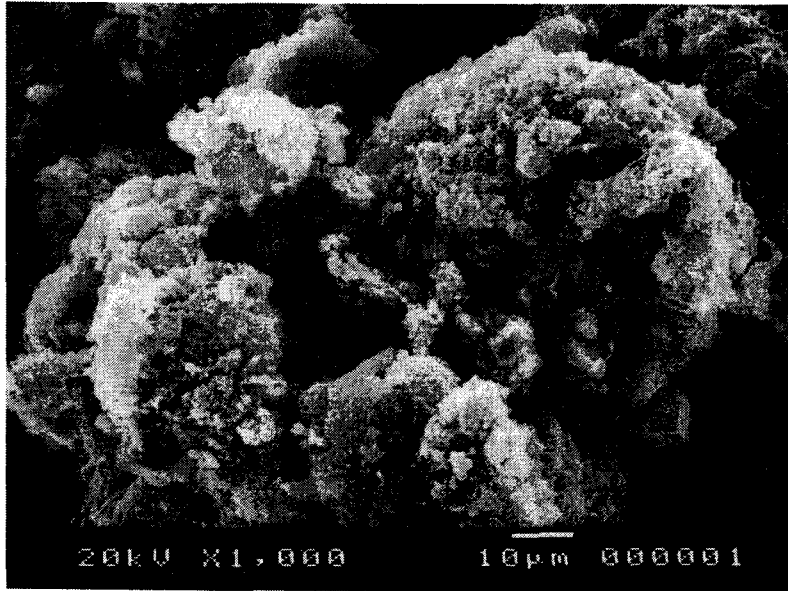
<표 3-16> 페어망 종류별 최의 삼성분 및 발열량(질소분위기)

페어망 종류	원소분석		삼성분				발열량(kcal/kg)	
	원소	비율 (%)	수분 (%)	가연분 (%)	불연분 (%)	합계	측정치	계산치 (Dulong식)
PP	C	13.47	0.0	15.4	84.6	100.0	1,183	1,381
	H	0.83						
	O	0.00						
	N	0.10						
	S	0.12						
합계	15.35							
PE	C	11.03	0.0	11.8	88.2	100.0	-	1,097
	H	0.59						
	O	0.00						
	N	0.10						
	S	0.12						
합계	11.84							
Nylon	C	46.42	0.0	51.9	48.1	100.0	4,662	4,323
	H	1.65						
	O	-						
	N	3.72						
	S	0.10						
합계	51.89							

페어망에 존재하는 금속성분은 페어망 열분해 과정에서 최에 잔류하기 때문에 최의 금속성분 조사는 최초 페어망에 존재하는 금속성분을 간접적으로 알 수 있어 어떠한 금속성분이 페어망 열분해에 영향을 미치는가를 파악할 수 있다. <표 3-17>은 SEM-EDX를 이용하여 측정된 PE와 Nylon 열분해 최에 존재하는 금속성분의 중량비를 보여 주고 있다. 예상했던 것처럼 해수 중의 금속 이온성분인 Na, K, Mg, Ca, Cl 등이 최에서 검출되었으나 예상보다 크지 않은 것으로 미루어 해수 중의 금속이온이 어망에 흡착될 가능성은 상당히 낮은 것으로 추정된다. 일반적으로 금속이온이 합성수지에 흡착되는 경우는 거의 없는 것으로 알려지고 있다. 또한 최에서 검출된 Si 성분은 흙 등의 불연분이 페어망에 묻어 출현하는 것으로 판단된다. 한편 <사진 3-4>은 최의 SEM 결과로서 기공이 잘 발달되어 있는 것으로 미루어 최를 흡착제 등으로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

<표 3-17> PE와 Nylon 열분해 촉의 금속성분 중량비(질소 분위기)

성분	금속성분의 촉 대비한 중량비(%)		비고
	PE	Nylon	
Na	1.10	1.05	
K	0.18	0.47	
Cl	1.56	1.59	
Mg	2.05	0.45	
Ca	2.05	0.60	
Si	3.06	5.35	



<사진 3-4> 촉의 SEM 분석 결과

(나) 반응온도

본 단계의 목적은 반응온도별로 생성되는 부산물의 특성을 파악하여 열분해 최적 조건을 선정하기 위한 기초 자료로 활용하기 위한 것이다. 일반적으로 반응온도가 높아지면 오일 수득율이 떨어지는 반면에 가스 수득율이 증가한다. 이는 온도가 높아짐에 따라 에너지 투입율이 증가하므로 열분해 대상 물질의 화학결합을 보다 잘게 분해시켜 저분자 화합물로 전환시키므로 가스 부산물의 생성량을 증가시킨다.

본 연구를 위해서는 <그림 3-20>의 등은 열분해 장치를 이용하였고, 300°C 등은 조건에서 PP, PE 폐어망 열분해 실험을 실시하였으나, 오일의 응축 분리 과정에서 왁스 형태로 전환되면서 응축관이 막혀 시스템에 심한 부압이 걸려 시스템이 파손 또는 폭발할 가능성이 있어 실

험을 진행하기가 힘들었다. 또한 이러한 문제점을 해결하기 위한 시도로 1차 응축 설비의 온도를 100°C로 높여 실험을 실시하였으나, 관 막힘 현상이 해결되지는 않았다. 따라서 열분해 온도를 300°C에서 600°C로 높여 실시해 보았으나, 300°C 경우보다는 왁스 생성이 다소 감소했으나, 관 막힘 현상이 완전히 없어지지 않아 30분 이상 반응을 시킬 수 없었다. 그러므로 고분자 상태의 오일을 저분자로 전환시킬 수 있는 촉매장치를 응축설비 전단에 설치하지 않고서는 등온 반응에 의해 액상 오일을 회수하기는 불가능하다는 결론에 도달하였다. 이처럼 고분자 오일이 생성되는 것은 승온율 실험 결과에서도 예측할 수 있다. 승온율이 10°C/min 이상으로 높아지면 열분해 오일이 응축되면서 왁스 형태로 전환되는 것이 승온율 실험에서 확인할 수 있었고, 등온 반응은 투입 조건에 급속한 승온 효과가 있기 때문에(>100°C/min) 오일 부산물이 왁스 형태로 생성되는 것은 당연한 결과라고 판단된다. 따라서 등온 조건에 의한 반응 온도 실험 결과는 신뢰성있는 자료를 획득하지 못했다. 현장에 적용하는 경우에도 왁스 형태의 오일 생성을 줄이기 위해서는 비등온 반응을 적용하는 것이 필요할 것으로 판단되므로 본 실험이 현장 조건 도출에도 도움이 될 것으로 판단된다.

(다) 반응시간

본 단계의 목적은 등온 반응에서 반응시간이 부산물 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위한 것으로 부산물의 질과 양이 크게 변하지 않는다면 반응 시간이 짧을수록 에너지 효율적이므로 가능한 반응 시간을 단축하는 것이 필요하다.

폐어망의 동역학 실험에 의하면 반응 온도가 500°C 이상에서는 열분해 종료시간이 몇 초 단위로 떨어지기 때문에 반응시간을 조정한다는 것이 의미가 없으나, 저온 반응에서는 반응시간이 길어지기 때문에 반응시간의 단축은 중요한 의미를 지닐 수 있다. <그림 3-9, 3-10>에서 알 수 있듯이 폐어망을 300~400°C 정도의 저온에서 열분해하는 경우 반응 종료 시간이 며칠 단위로 길기 때문에 열분해 종료까지 반응을 진행시키는 것은 에너지 투입이 과다하여 경제성이 없다고 판단된다. 그러므로 열분해가 종료되기 전에 반응을 종료시키는 것이 저온 반응에서는 필연적이고, 그에 따라 부산물의 특성이 변화될 것으로 추정된다. 우선 반응시간을 단축함에 따라 최 등의 고형 부산물 생성이 눈에 띄게 증가될 것이며, 엄밀한 의미에서는 최 보다는 미반응된 활성상태의 폐어망 잔류량이 높아질 것이다. 한편 고형 부산물의 발생이 높은 것에 반비례하여 오일 및 가스 발생량은 감소될 것이다. 반응 시간이 짧아지면 에너지 공급량이 줄어들고, 이로 인해 폐어망의 화학 결합을 미세하게 분해시킬 수 없어 오일 생성물의 경우 탄소수가 높은 왁스 형태가 출현할 가능성이 높아진다.

따라서 300~400°C의 저온 열분해 경우 반응 시간을 단축하는 것으로 인해 부산물의 양과 질적 측면에서 장점을 기대할 수 없고 열분해 시간은 비현실적으로 길기 때문에 바람직하지 않

다고 할 수 있다. 그러나 Nylon의 경우는 저온에서 모노머를 보다 효율적으로 회수할 수 있을 지도 모르고, 2단 열분해 공정(전단계는 300~400^oC, 후속단계는 500~600^oC)으로 고부가가치 부산물의 수득율을 높일 수도 있으므로 저온 열분해 반응에서의 반응시간 조정 효과를 간과할 수는 없다. 따라서 300~400^oC에서 반응시간이 부산물 특성에 미치는 실험을 진행하였다. 별 영향이 없는 것으로 드러났다. 이는 300~400^oC에서는 거의 반응이 진행되지 않기 때문으로 풀이된다.

(라) 운반기체 종류 및 양

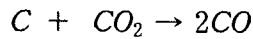
일반적으로 상업화 열분해 공정에서는 운반기체로서 질소를 사용하는 것은 경제성이 떨어지는 것으로 알려지고 있어, 선진국의 상업화된 열분해 공정에서도 운반기체를 사용하지 않고 기밀성이 뛰어난 구조로 열분해로를 설계하여 외부 공기의 유입을 막는 정도이다. 그러므로 열분해 대상물질로 열전달이 효율적으로 이루어지지 않아 양질의 열분해 부산물을 얻을 수 없는 것으로 알려지고 있다. 따라서 본 연구개발 사업에서는 이러한 문제점을 인식하고, 이산화탄소를 운반기체로 사용할 계획이며, 가스 부산물의 연소에 의해 에너지를 회수할 뿐만 아니라 발생하는 이산화탄소는 회수하여 운반기체로 사용할 예정이다. 그러므로 이산화탄소를 운반기체로 사용하는 경우에 있어 폐어망 열분해 특성을 질소 경우와 비교 평가하는 것이 우선적으로 필요하다.

<표 3-18>은 이산화탄소 분위기에서 어망과 폐어망을 열분해하는 경우 생성되는 부산물의 수득율을 나타내는 것으로 어망과 폐어망이 부산물 수득율 측면에서는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 단지 어망을 열분해하는 경우 촉가 거의 발생되지 않았으나, 폐어망의 경우는 촉가 1.0~6.8%까지 발생되었으며, 이는 전술했듯이 폐어망에 잔류하고 있는 알칼리 금속류와 미량의 불연성분에 의한 것으로 질소 분위기의 결과와(표 3-11) 유사하다. 또한 질소 분위기와 마찬가지로 승온율이 부산물 수득율에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. 이산화탄소 분위기에서 PP의 경우 오일 수득율이 64~72%, PE는 72~79%, Nylon은 55~65%인 것으로 미루어 이산화탄소를 사용하더라도 오일의 수득율이 높음을 알 수 있다.

<표 3-18> 이산화탄소 분위기에서 승온율별 PP, PE, Nylon 어망 및
 페어망의 부산물 생성비율(최종 반응온도 : 600°C)

종 류	성 분	승온율 (°C/min)	오일생성율 (%)	가스생성율 (%)	좌생성율 (%)	소 계	비 고
어망	PP	5	64.8	35.2	ND	100.0	
		10	71.9	28.1	ND	100.0	
		15	71.4	28.6	ND	100.0	
	PE	5	75.4	24.3	0.3	100.0	
		10	73.8	26.3	ND	100.0	
		15	76.1	23.9	ND	100.0	
	Nylon	5	-	-	-	-	실험진행중
		10	-	-	-	-	실험진행중
		15	-	-	-	-	실험진행중
페어망	PP	5	63.7	35.1	1.2	100.0	
		10	69.0	29.6	1.4	100.0	
		15	65.0	33.9	1.1	100.0	
	PE	5	71.7	25.8	2.5	100.0	
		10	78.6	20.4	1.0	100.0	
		15	72.3	26.7	1.0	100.0	
	Nylon	5	55.0	38.2	6.8	100.0	
		10	70.6	26.2	3.2	100.0	
		15	65.0	30.4	4.6	100.0	

<표 3-19>는 페어망 열분해 부산물 수득율 측면에 있어 질소와 이산화탄소 분위기를 비교한 것으로 이산화탄소 분위기의 평균 오일 수득율은 67.5%로 질소 경우 보다 3% 정도 감소한 반면 가스 부산물의 수득율은 그만큼 증가하였고 좌 수득율 측면에서는 차이가 없는 것으로 나타났다. 이처럼 오일 생성이 감소하고 가스 부산물의 생성이 증가하는 것은 다음과 같은 이산화탄소 가스화 반응으로 설명이 가능할 것이다.



그러나 위의 이산화탄소 가스화 반응은 800°C 이상에서 일어나는 것으로 알려지고 있어 본 연구개발사업에서 계획하고 있는 반응 온도보다 훨씬 높아 이산화탄소 가스화 반응은 일어날 것으로 기대하고 있지 않으나, 오일 수득율이 미량이나마 감소하는 것으로 미루어 저온에서도 미미하기는 하지만 이러한 가스화 반응이 일어날 가능성이 있다고 사료된다. 구체적인 증거는 가스 부산물을 GC로 분석하여 CO 발생량의 증가에서 얻을 수 있으며, 오일 부산물의 원소 성분 중 탄소(C) 함량이 감소한다면 이산화탄소가 미약하나마 가스화 반응을 일으키는 것으로 확인할 수 있다.

<표 3-19> 질소 및 이산화탄소 분위기에서의 승온율에 따른
폐어망 열분해에 의한 부산물 비율

운반기체 종류	승온율 (°C)	오일생성비율 (%)	가스생성비율 (%)	화생성비율 (%)	합계
질 소	5	71.1	26.2	2.7	100.0
	10	68.4	29.9	1.7	100.0
	15	72.0	25.9	2.1	100.0
	평 균	70.5	27.3	2.2	100.0
이산화탄소	5	63.7	33.4	2.9	100.0
	10	71.9	26.4	1.7	100.0
	15	66.9	31.2	1.9	100.0
	평 균	67.5	30.3	2.2	100.0

한편 오일의 질을 평가할 수 있는 기초적인 정보로서 발열량을 꼽을 수 있으며, <표 3-20>는 폐어망 종류별로 질소와 이산화탄소 분위기에서의 발열량을 비교한 것이다. 질소 분위기와 비교하여 오일 부산물의 발열량이 다소 떨어지나, 오차 범위에 속하기 때문에 크게 차이가 나지 않는다고 할 수 있겠다. 결론적으로 이산화탄소 분위기에서 폐어망을 열분해하더라도 부산물의 수득율뿐만 아니라, 생성 오일의 질적인 측면에서도 질소 분위기와 큰 차이가 없는 것으로 판단된다. 그러나 이산화탄소는 상업화 공정에 용이하게 적용할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 전술했듯이 가스 부산물을 연소해서 생성되는 이산화탄소 가스를 열분해 반응의 운반기체로 사용하면 운전비용이 절감되고, 열전달을 향상시켜 부산물의 질과 양을 균일하게 유지할 수 있어 이산화탄소 열분해 공정의 경쟁력이 탁월할 것으로 판단된다.

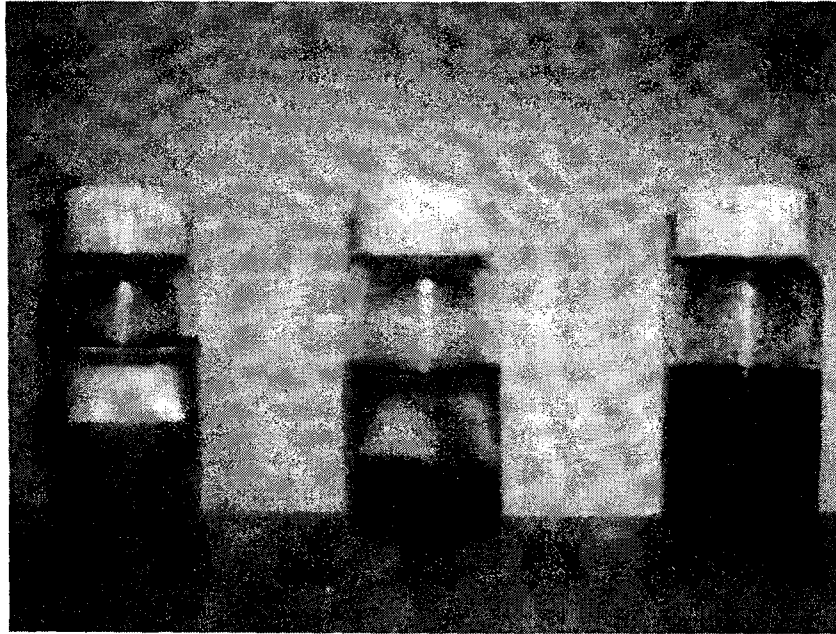
<표 3-20> 이산화탄소 및 질소 분위기에서 폐어망 열분해 오일의 발열량값

단위 : kcal/kg

종 류		질소 분위기	이산화탄소 분위기
폐어망	PP	11,184	11,186
	PE	11,224	11,189
	Nylon	7,650	7,476
혼합 폐어망	불연분 포함 ¹	9,183	9,137
	불연분 제외 ²	10,365	10,315

3. 폐어망 열분해 오일과 상업화 오일과의 비교 평가

<사진 3-5>는 폐어망 열분해에 의해 생성된 오일을 보여주는 것으로 PP 폐어망 오일은 정제 없이 직접 사용할 수 있을 정도로 양호한 편이고, PE 폐어망 오일은 왁스 형태이며, Nylon 폐어망 오일은 액상이나 점도가 높은 편이다.



(a) PP 폐어망 오일 (b) PE 폐어망 오일 (c) Nylon 폐어망 오일

<사진 3-5> PP, PE, Nylon 폐어망 열분해 오일
(질소 분위기, 승온율: 5°C/min, 최종 반응온도: 600°C)

<표 3-21>는 폐어망 오일과 상업 오일인 휘발유, 경유, 등유, 중유와 비교한 것으로 PP, PE 열분해 오일의 주성분은 휘발유, 경유와 동일한 Alkane, Alkene 종류이나, 구성 성분의 탄소수가 넓은 범위에 걸쳐 나타나는 것으로 미루어 다양한 종류의 Alkane, Alkene이 출현하는 것으로 판단된다. 그러므로 휘발유, 경유 수준의 오일을 얻기 위해서는 폐어망 열분해 오일 중에서 탄소수가 높은 물질을 Cracking하여 저탄소의 Alkane, Alkene 물질로 전환하는 것이 필요하다. 특히 PE 폐어망 열분해 오일의 경우는 왁스 형태로 출현하는 것으로 미루어 C₂₅ 이상의 고분자 화합물이 다량으로 존재하므로 충분한 사전 조사를 통해 Cracking 조건을 선정하는 것이 필요하다. 우선적으로 기존 석유화학공정에서 사용하는 Cracking 촉매를 고려하여 2차년도에 적용 조사하였다(2차년도 보고서 참조).

비록 점도가 높으나, PP, PE 폐어망 열분해 오일의 발열량은 11,000 kcal/kg 이상으로 휘발유

수준과 견줄 수 있기 때문에 기본적으로 연료로서의 경쟁력이 탁월하다. 반면에 Nylon은 발열량이 7,650 kcal/kg으로 낮은 편이나, 현장에서는 PP, PE, Nylon 페어망이 혼재되어 나타나며 이처럼 혼합 페어망 열분해 오일의 발열량은 <표 3-21>에서 보는 것처럼 100,000 kcal/kg으로 증류 이상이다. 그러므로 현장에서 회수된 혼합 페어망의 열분해 오일은 높은 발열량으로 연료로서의 경쟁력이 있다고 판단된다.

전술했듯이 PP, PE 페어망 열분해 오일은 휘발유, 경유와 동일한 Alkane과 Alkene으로 구성되어 있으나, Nylon 페어망의 경우는 오일 성분이 주로 Nylon의 모노머로 이루어져 있어 연료로서 활용하기보다는 Nylon 모노머 회수 쪽으로 활용하는 것이 더 유리할 수도 있다. 상업용 오일의 경우는 연료 성분 중의 황성분을 규제하고 있으며, <표 3-21>에서 보는 것처럼 페어망 오일에서는 황성분이 전혀 검출되지 않아 청정연료로서 주목을 받을 수 있다. 그러나 Nylon 열분해 오일에서는 질소성분이 13% 정도 검출되었고, 이를 연소하는 경우 NO_x 등이 발생된다. 그러나 Nylon 열분해 오일의 질소성분을 혼합 페어망 열분해 오일의 함량으로 환산하면 2.3%에 지나지 않으나 연소 과정에서 전량 NO_x로 배출된다면 NO_x 배출 농도가 400~500ppm으로 NO₂ 대기오염규제기준인 200ppm 보다 높다. 따라서 오일 부산물로부터 질소성분을 제거하거나, 오일 부산물을 연료로 사용하는 경우 NO_x 제거 공정이 필요할 것으로 판단된다.

<표 3-21> 상업용 오일과 페어망 열분해 오일의 특성 비교

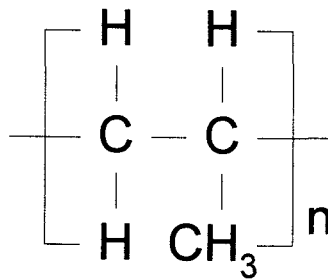
항 목	휘발유	경유/등유	증 유	페어망 열분해 오일		
				PP	PE	Nylon
주성분	Alkane, Alkene	Alkane, Alkene	Alkane, Alkene	Alkane, Alkene	Alkane, Alkene	Nylon 모노머
탄소수	C ₅ ~C ₁₁	C ₁₂ ~C ₂₅	>C ₂₅	C ₅ ~C ₁₇	C ₅ ~C ₃₀	-
발열량 (kcal/kg)	10,000 ~11,500	10,000 ~11,500	10,000 ~10,800	11,184	11,224	7,650
황성분(%)	<0.05	경 유	A급: 0.5~2.0 B급: 0.5~3.0 C급: 0.5~4.0	0.0	0.0	0.0
군용:<0.2 민수용:<0.05						
등 유						
보일러<0.1 실내용:<0.01						

4절 폐어망의 열분해 기작 규명

1. PP 폐어망

가. PP의 물리·화학적 특성

PP는 <그림 3-21>에서 보는 것처럼 에틸렌의 수소가 메틸로 치환되어 있는 구조이다. PP의 모노머 분자량은 42이며 폴리머 분자량은 약 2,000~3,500이다. 비중은 약 0.91이며 용융점은 165~173°C, 연화점은 140~160°C이다. PP의 특징은 첫째 다른 범용 플라스틱보다도 낮은 비중 때문에 단위 부피당 가격이 가장 저렴하고, 둘째는 용융점이 다른 플라스틱 보다 높아 열적으로 안정되어 있고, 셋째는 우수한 절연성과 화학적 불활성을 꼽을 수 있다. 또한 PP는 다른 수지에 비해 가볍고 인장강도가 뛰어나고, 압축강도 및 충격강도가 양호하여 로프의 제조에 많이 사용된다.



<그림 3-21> 폴리프로필렌(polypropylene: PP)의 화학구조식

나. 실험방법 및 장치

PP 어망과 폐어망을 승온율 10°C/min로 600°C까지 승온 열분해하여 생성된 오일을 GC와 GC/MS로 분석하였고 IR을 이용하여 특정 결합구조의 출현 여부를 검증하였다. PP 폐어망 부산물 중에서 80% 이상이 오일 성분이기 때문에 주요 오일 성분의 생성 과정을 추적함으로써 PP 폐어망의 열분해 기작을 유추할 수 있다고 기대된다. PP 열분해 오일 중 일부는 왁스 형태로 나타나기 때문에 분별 증류하여 GC/MS와 IR 분석을 실시하였다. 분별 증류는 26~60°C, 60~80°C, 80~95°C의 세 온도 조건을 적용하였다.

다. PP 폐어망 열분해 기작 규명

PP 어망과 폐어망을 분별 증류한 결과는 <표 3-22>에서 보는 것과 같으며, 분별증류 조건인

26~60°C, 60~80°C, 80~95°C에서 분리된 물질의 탄소수는 각각 C₁₂ 이하, C₉~C₁₇, C₉~C₂₂이었으며, 잔류물질은 왁스형태로 탄소수가 22 이상인 것으로 조사되었다.

PP 폐어망의 경우 38% 정도가 C₁₂ 이하의 저분자 물질인 것으로 나타났으며, 이 중에서 14% 정도는 분별 증류 도중에 휘발 손실되는 것으로 미루어 C₅ 이하의 휘발성이 강한 저분자물질이 다량 포함되어 있는 것으로 예상된다. 반면에 점도가 높거나, 왁스 상태로 출현하는 성분도 50% 이상으로 나타났다.

PP 어망과 비교하여, PP 폐어망에서 고분자 물질의 오일 성분이 많은 것으로 미루어(80~95°C 사이의 오일과 잔류물질의 생성비율), 폐어망의 열분해가 보다 안정된 양상을 띠는 것으로 보이며, 이는 폐어망에 잔류하는 해수성분의 무기염에 의한 것으로 추정된다. 폐어망에는 1g 폐어망 당 7.316mg의 금속이 함유되어 있는 것으로 드러났으며, 주요 성분은 해수성분과 동일하게 Cl⁻, Na⁺, SO₄²⁻, Mg²⁺, Ca²⁺ 순으로 높게 나타났다⁵⁾. 그러나 무기염으로 인하여 PP 페로프의 열분해 양상이 변했다는 것에 대해 결론을 내릴 수 있을 정도로 충분한 증거가 확보되지는 못한 상황이다.

<표 3-22> PP 어망 및 폐어망 열분해 오일의 분별 증류된 양 및 비율

분별증류조건	탄소수	어 망		폐 어 망		비 고
		생성량 (g)	생성비율 (%)	생성량 (g)	생성비율 (%)	
26~60°C	<C ₁₁	2.69 ¹	46.5	1.38 ²	37.6	주생성물은 C ₉
60~80°C	C ₇ ~C ₁₄	1.80	31.1	0.26	7.1	주생성물은 C ₁₀
80~95°C	C ₇ ~C ₁₇	1.24	21.4	1.77	48.3	주생성물은 C ₁₁
소 계		5.79	100.0	3.67	100.0	

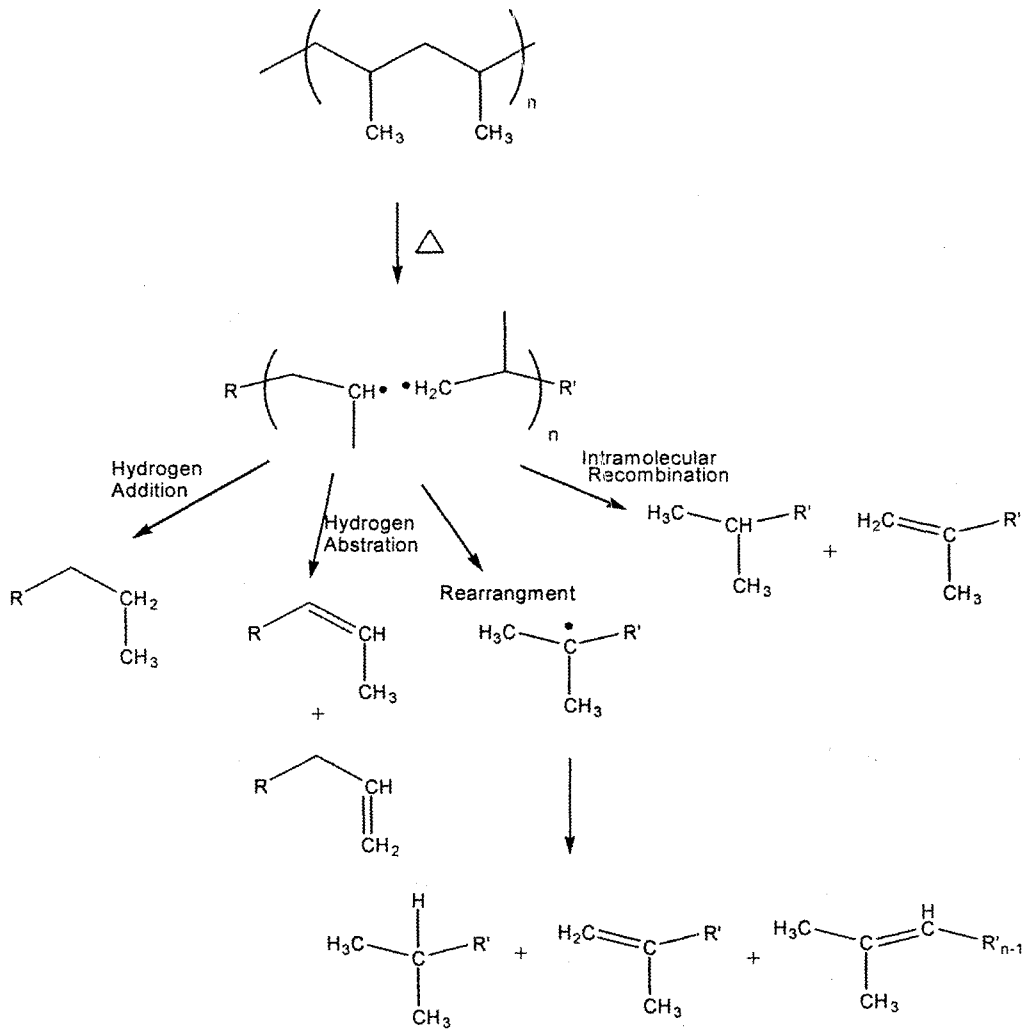
1: 18%(0.48g)는 휘발 손실되므로 C₅ 이하의 물질로 추정됨

2: 14%(0.19g)는 휘발 손실되므로 C₅ 이하의 물질로 추정됨

PP의 열분해 반응 가설은 <그림 3-22>에서 보는 것과 같이 외부에서 에너지가 공급되면 메틸기가 붙은 C-C 결합이 β-Scission되면서 래디칼이 생성되고, 그 래디칼은 수소 첨가반응(Hydrogen Addition Reaction), 수소 제거반응(Hydrogen Abstraction Reaction), 래디칼 전이반응(Radical Rearrangement), 분자간 재조합(Intermolecular Recombination) 반응을 거칠 수 있다. 일반적으로 네 반응이 동시에 일어날 것으로 예상되나, 그 중에서 하나 또는 둘이 반응 속도 때문에 주 반응으로 작용할 공산이 크며, 이는 온도 등의 반응조건에 따라 달라질 수 있다. 수소 첨가반응에 의해서는 n-Alkane이 생성되고, 수소 제거반응에 의해서는 1-Alkene 또는 2-Alkene이 생성된다. 한편 반응 특성상 안정도가 높아 주반응이 될 가능성이 높은 래디칼 전이반응은 최초 생성된 래디칼에서 수소가 전이되면서 치환이 많이되어

3차 래디칼(Tertiary radical)이 생성되고, 그 3차 래디칼이 수소 제거반응을 통해 1-Alkene 또는 2-Alkene이 생성될 것으로 판단된다. 마지막으로 β -Scission에 의해 생성된 래디칼이 분자간 반응을 통해 Alkane과 1-Alkene으로 안정화된다. 그러므로 어느 반응 경로를 겪더라도 PP 폐어망 열분해 오일은 대부분이 Alkane과 Alkene으로 구성되어 있을 것으로 추정되며, Fig. 3에서 보는 것처럼 메틸 가지로 인해 여러 이성질체가 생성되는 것으로 예상된다.

60~80°C에서 증류된 페로프 오일의 GC/MS에 의하면 동일한 탄소수에 대해 여러 개의 Peak가 관찰되었으며, 이는 이성질체의 출현을 뒷받침하고 있다. 또한 탄소수에 따라 Gaussian 정규분포 형태를 나타내지 않는 것으로 미루어 전술한 것처럼 PP는 메틸기가 붙어 있어 분해(Cleavage) 및 재조합(Recombination) 과정이 여러 형태로 일어날 가능성으로 인하여 다양한 부산물이 생성되는 것으로 알려지고 있다.



<그림 3-22> PP의 열분해 기작

<표 3-23>은 PP 페어망 열분해 오일의 GC 결과로서 분별증류된 시료별로 본다면 가장 낮은 조건에서는(26~60°C) C₉가 70% 이상 차지하는 주요 성분이고, C₁₀~C₁₂는 ~22% 정도에 불과하였다. 두 번째 분별 증류조건인 60~80°C에서는 C₁₁이 주성분이고(52%), C₁₂, C₁₄, C₁₇ 이 각각 13%, 8%, 5% 이었고 탄소수가 확인되지 않은 C₉~C₁₇ 범위내의 기타 성분들이 22% 존재하였다. 세 번째 분별 증류조건인 80~95°C에서는 C₁₁이 주성분이고(32%), C₉, C₁₂, C₁₄, C₁₇, C₂₂ 가 각각 8%, 7%, 13%, 8%, 5% 이었고 탄소수가 확인되지 않은 C₉~C₂₂ 범위내의 기타 성분들이 27% 존재하였다. PP 페로프의 열분해 오일의 주성분은 C₉와 C₁₁으로 전체의 56%를 차지하고 있어, 두 성분이 PP 페로프 열분해의 안정된 산물로 추정되며, 반응경로도 이 두 물질을 생성하는 쪽으로 안정화되어 있다.

<표 3-23> PP 페어망 열분해 오일의 GC 결과

Distillation condition	Carbon number	Spent PP rope	
		carbon number	Peak area(%)
26~60°C	<C ₁₂	C ₈	8
		C ₉	70
		C ₁₀	7
		C ₁₁	6
		C ₁₂	9
60~80°C	C ₉ ~C ₁₇	C ₉	<0.01
		C ₁₁	52
		C ₁₂	13
		C ₁₄	8
		C ₁₇	5
	Unidentified ¹	22	
80~95°C	C ₉ ~C ₂₂	C ₉	8
		C ₁₁	32
		C ₁₂	7
		C ₁₄	13
		C ₁₇	8
		C ₂₂	5
	Unidentified ²	27	

1: Unidentified carbon numbers are ranged between C₉~C₁₇.

2: Unidentified carbon numbers are ranged between C₉~C₂₂.

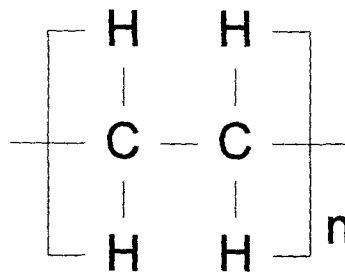
PP 어망과 페어망 열분해오일의 IR 결과는 네 개의 Peak가 동일하게 관찰되었으며, 그 Peak 위치는 1648cm⁻¹, 2955~2960cm⁻¹, 3076cm⁻¹, 3441~3458cm⁻¹이며 이는 각각 C=C, C-H, =C-H, O-H에 해당된다. 이중결합의 포화 유기화합물 즉 Alkene의 출현이 확인되었고, 수산화기

(O-H)가 확인되었다. IR에서 보여주는 수산화기의 피크($3441 \sim 3458\text{cm}^{-1}$)가 미약한 것으로 미루어 소량의 수분에 의한 것이다. 그러나 로프의 주성분인 PP의 열분해를 통해 수산화기를 포함한 성분이 생성될 가능성이 희박하므로 수산화기의 출현은 기대하지 못했다. 또한 페로프의 잔류수분이 0.1%에 불과하므로⁵⁾ 잔류수분에 의한 것은 아니라고 판단된다. 증류 냉각하는 과정에서 공기중의 수분이 오일에 흡수되는 경우가 자주 발생하는 것으로 미루어 공기중의 수분에 의한 것으로 추정된다.

2. PE 페어망

가. PE의 물리·화학적 특성

PE는 구조식(그림 3-23)에서 보는 것처럼 에틸렌의 중합체로서 모노머 분자량은 28, 폴리머 분자량은 1,500~100,000이며, 비중은 0.94~0.96, 용융점은 $125 \sim 135^{\circ}\text{C}$, 연화점은 $100 \sim 115^{\circ}\text{C}$ 이다. PE는 크게 HDPE(High Density Polyethylene)와 LDPE(Low Density Polyethylene)으로 구분된다. HDPE는 연화점이 물의 끓는 점보다 낮아서 플라스틱 가공이 용이하고, 높은 충격강도와 유연성을 지니고 있고 필름이나 포장용 필름을 만드는데 사용된다. 반면에 LDPE는 항복력과 장력은 높고 유동성과 투명성은 떨어진다. 어망 재질로는 LDPE가 많이 이용되고 있으며, 여태까지는 Nylon을 이용하여 어망을 주로 제조했으나, 점차 PE를 많이 사용하는 추세에 있다.



<그림 3-23> PE의 구조식

나. 실험방법 및 장치

PE 어망과 페어망을 승온율 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 600°C 까지 승온 열분해하여 생성된 오일을 GC/MS로 분석하였고 IR을 이용하여 특정 결합구조의 출현 여부를 검증하였다. PP와 마찬가지로 열분해 부산물 중에서 80% 이상이 오일 성분이기 때문에 오일의 종류와 양을 분석하고, 그 오일의 생성 과정을 추적하게 되면 페어망 열분해 기작을 유추할 수 있을 것으로 기대된다. 대부분

의 경우 PE 열분해 오일은 왁스 성분의 고형물이기 때문에 직접 GC/MS 분석을 실시할 수 없어 <표 3-24>에서 보는 것과 같은 조건으로 분별 증류하였고, 일부 시료는 분별 증류를 극대화하기 위해 감압 또는 진공 조건을 적용하였다.

<표 3-24> PE 어망 및 폐어망의 분별 증류 조건

종 류	분별 증류 조건	비 고
어 망	28~34 ^o C	상압
	34~42 ^o C	상압
	42~54 ^o C	상압
	250mmHg, 51~62 ^o C	감압
	130mmHg, 47 ^o C	감압 분별 증류로 102 ^o C에서 분별 증류와 동일한 효과
	130mmHg, 43~63 ^o C	감압 분별 증류로 120 ^o C에서 분별 증류와 동일한 효과
폐어망	37~58 ^o C	상압
	58~80 ^o C	상압
	80~102 ^o C	상압
	Vaccum, 76~92 ^o C	감압 분별 증류로 150 ^o C에서 분별 증류와 동일한 효과

다. PE 폐어망 열분해 기작 규명

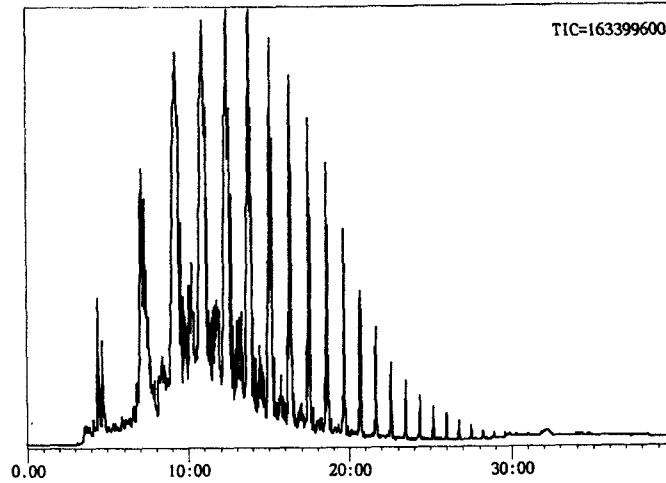
PE 어망과 폐어망의 열분해오일은 냉각과정에서 열은 갈색의 왁스형태 고형물로 전환되었다. 이 고형물 6g을 취하여 분별 증류한 결과 40%만 액상(2.39g)으로 분리되었고, 60%는 분류되지 않는 왁스형태(3.61g)로 잔류하였다(표 3-25). 반면에 폐어망 열분해오일을 동일한 조건에서 분별증류한 결과 액상 57%, 왁스 형태 43%로 저분자 물질의 함량이 어망과 비교하여 크게 증가되었다. 이는 폐어망에 잔류하는 무기성분이 PE 폐어망 열분해 과정에서 고분자물질을 저분자 물질로 전환시키는데 기여하는 것으로 판단된다. 그러나 이는 PP 폐로프의 경우와는 반대되는 양상으로 확실한 결론을 내리기는 힘든 상황이며, 면밀한 조사 연구가 뒤따라야 할 것이다.

<표 3-25> PE 어망과 폐어망의 오일 부산물의 분별 증류 성분의 탄소수 분포

Distillation conditions	Carbon number	New fishing net		Spent fishing net		Major components
		Amount (g)	Fraction (%)	Amount (g)	Fraction (%)	
28~60°C	<C ₂₈	1.15	19.2	0.61	12.2	C ₁₁ ~C ₁₅
60~80°C	C ₁₂ ~C ₂₈	0.35	5.8	1.07	21.4	C ₁₄ ~C ₁₈
80~120°C	C ₁₃ ~C ₃₀	0.89	14.8	1.18	23.6	C ₁₆ ~C ₂₀
Residues	>C ₃₀	3.61	60.2	2.14	42.8	
Total		6.00	100.0	5.00	100.0	

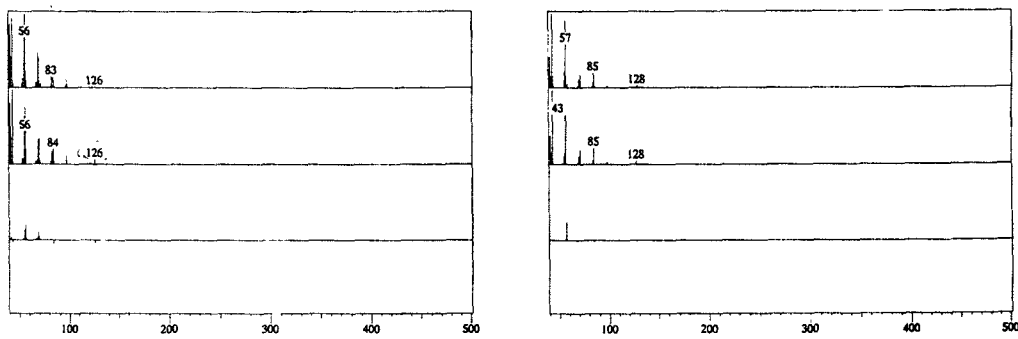
PE 폐어망의 일부 열분해 오일이 왁스형태로 출현하는 이유는 충분한 열에너지가 공급되지 않아 PE의 결합이 잘게 끊어지지 못했기 때문이며, PE는 가지가 달리지 않은 안정된 단일결합구조(C-C)로 이루어져 있어 저분자의 오일이 되기 위해서는 상대적으로 많은 에너지가 투입되어야 한다. 에너지 투입이 증가되면 결합이 잘게 끊어져 양질의 오일을 생산할 수 있으나, 그 만큼 에너지 소모량이 증가한다. 그러므로 에너지 투입과 오일의 질적 변화를 감안하여 경제성이 있는 반응조건을 선정하는 것이 필요하다.

분별증류 조건 중에서 첫 번째 분리된 28~60°C의 시료를 GC/MS로 분석하였으며, <그림 3-24>는 PE 폐어망 열분해 오일의 GC 결과로서 30여종의 물질이 나오는 것으로 나타났다. 탄소수가 9에서 28까지 Gaussian 분포곡선을 보여주었으며 C₁₁~C₁₅가 전체의 68%로 가장 많고, C₁₈ 이하가 전체의 90% 이상을 차지하고 있다. 이처럼 Gaussian 분포곡선을 보이는 것은 PE는 PP와 달리 가지가 없는 Straight chain 화합물이므로 에너지 투입량에 비례하여 일정한 규칙성을 갖고 결합이 끊어지기 때문이다. 그러므로 에너지 투입이 증가할수록 낮은 탄소수 물질의 생성이 증가하여 Gaussian 분포곡선이 왼쪽으로 이동하는 양상을 보이고 있다. 즉 분별증류된 시료별로 성분에는 차이가 없고 단지 성분별 발생량이 달라지며, 증류온도가 증가함에 따라 주요 검출 탄소수가 C₁₁에서 C₂₀까지 증가하였다. 오일성분의 탄소수가 넓게 분포하는 것으로 미루어 특정 성분을 선택적으로 생성 유도하는 것이 용이하지 않을 것으로 판단된다.



<그림 3-24> PE 페어망 열분해 오일의 GC 결과

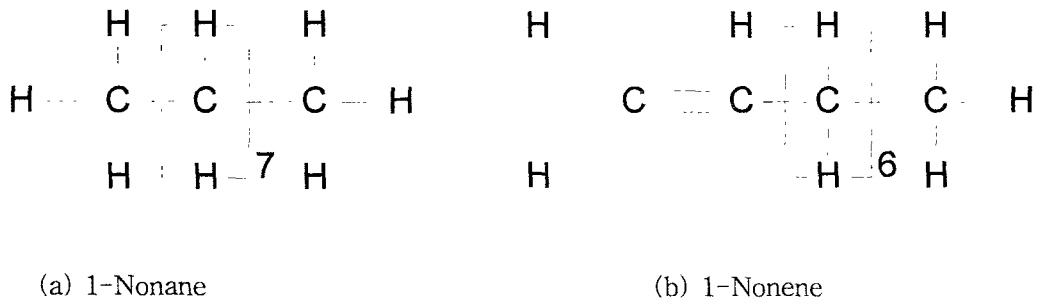
PE 열분해 오일의 GC/MS 분석결과, 동일한 탄소수의 Peak가 두 개씩 관찰되었으며, C₉의 두 물질을 MS로 분석하고, 표준시료와 비교해 본 결과 C₉의 첫 번째 Peak에 해당되는 물질은 1-Nonene(C₉H₁₈)이고, 두 번째 Peak는 Nonane(C₉H₂₀)으로 나타났다(그림 3-25).



(a) C₉ 첫 번째 Peak

(b) C₉ 두 번째 Peak

<그림 3-25> C₉ 물질과 표준시료의 Mass Spectra 비교



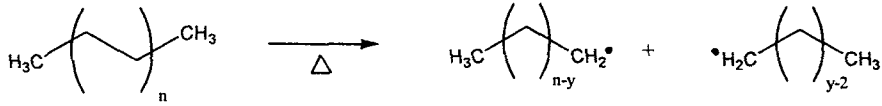
<그림 3-26> 1-Nonane과 1-Nonene의 화학구조식

탄소수가 9에서 20까지 Alkane과 Alkene이 함께 나타난 것으로 미루어 PE 폐어망 오일의 주 성분은 Alkane과 Alkene이며, Alkene의 이중결합이 1번 위치에 있는 것으로 밝혀졌다. PE 열분해에서 n-Alkane과 1-Alkene이 래디칼(Radical) 반응으로 얻어진다는 사실은 여러 연구자들에 의해 이미 밝혀졌다. PE 폐어망 오일의 경우에도 오일 성분의 대부분(96%)을 차지하는 C₂₀까지 n-Alkane과 1-Alkene이 확인되는 것으로 미루어 래디칼 반응에 의해 C-C 결합이 끊어지고, 분자내 또는 분자간 반응을 통해 재조합(Recombination)하거나 수소 제거(Hydrogen Abstraction) 등을 통해 Alkane과 Alkene이 형성되는 것으로 판단된다. 한편 이외에도 1-Alkene과 분자량은 같으나 소량의 다른 성분이 GC/MS 상에 나타나는 것을 통해 이중결합의 위치가 틀린 이성질체들이 소량 존재함을 알 수 있었다.

PE 어망과 폐어망의 열분해 오일의 IR 결과는 Alkane과 Alkene의 존재를 검증해 주고 있다. 즉, ~3440cm⁻¹에서 O-H, ~3078cm⁻¹에서 =C-H, ~2950cm⁻¹에서 C-H, ~1650cm⁻¹에서 C=C 결합을 나타내 준다. O-H기가 소량 확인되었는데 PP의 경우와 마찬가지로 처리과정중에 흡수된 수분에 의한 것으로 추정된다.

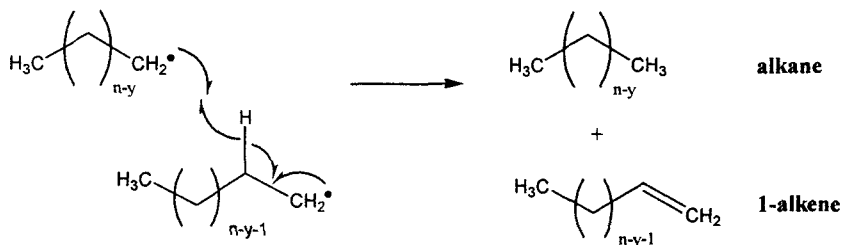
구체적인 PE 폐어망의 가능한 열분해 반응기작은 외부에서 에너지가 공급되면서 β-scission 반응에 의해 래디칼로 분리되고(그림 3-27), 래디칼 중간체들끼리 재조합하여 1-Alkene(Fig. 6)이 형성되거나, 래디칼 중간체가 다른 래디칼 중간체를 공격하여 수소 제거반응을 통해 Alkane을 형성하는 것으로 추정된다(그림 3-27). 이러한 반응을 통해서 Alkane과 1-Alkene이 1:1 비율로 생성될 것이다. 또한 그림 3-27에서 보는 것과 같이 분자내(Intramolecular) 반응을 통해서도 1-Alkene이 형성된다. 따라서 1-Alkene이 생성될 가능성이 좀더 높으며, 실제 오일의 GC/MS 분석 결과 Alkene과 Alkane의 생성비율이 6:4인 것도 이를 뒷받침하고 있다. 이러한 현상이 연속적으로 일어나 분자들이 C₁~C₄₀ 범주내에서는 주로 Alkane과 1-Alkene이 생성될 것으로 판단된다. 한편 반응 종료는 Fig. 6에서 보는 것처럼 래디칼간의 중합반응에 의해 이루어진다.

a. Initiation

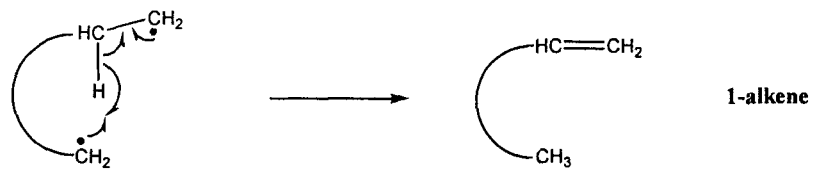


b. Propagation

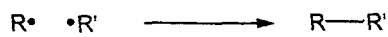
intermolecular rxn.



intramolecular rxn.



c. Termination

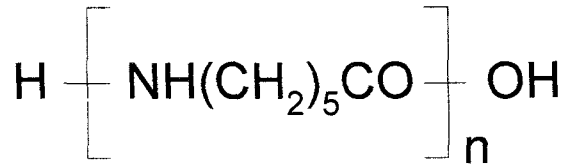


<그림 3-27> PE의 열분해 기작

3. Nylon 패어망

가. Nylon의 물리·화학적 특성

Nylon의 구조식은 <그림 3-28>에 보는 것과 같으며, Nylon은 카프로락탐의 중합체로서 모노머 분자량은 113, 폴리머 분자량은 22,000이다. 비중은 PP나 PE에 비해 높은 1.14이고, 용융점은 215~220°C이며, 연화점은 180°C이다. Nylon은 흡수성이 높고 충격강도, 기계적 성질이 우수하다.



<그림3-28> Nylon의 구조식

나. Nylon 페어망 열분해 기작 규명

NY 페어망의 열분해 오일을 분별증류한 결과는 <표 3-26>에서 보는 것과 같으며, 76~94°C에서 52.8%가 증류되며, 그 중 62.5%는 증류 도중에 휘발 손실된 것으로 미루어 C₅ 이하의 휘발성이 강한 물질이 다량 존재한다. 또한 환산온도 230~280°C인 높은 감압(3.2 torr)상태에서 8.3%가 분리되었으나 대부분이 Dimer 이상의 폴리머형태이었고 모노머는 소량 검출되었다. 한편 잔류물질은 초기 질량의 37.5%로 폴리머가 고온의 증류 과정에서 분해되어 탄소 주성분의 점도가 높은 타르 형태이다. 따라서 오일 부산물의 절반 정도는 Dimer 이상의 폴리머가 존재하는 것으로 추정된다. 그러나 일부는 NY의 열분해 과정에서 분해되어 오일 부산물에 포함되어 나타날 수도 있으며, 600°C 이상의 중·고온에서 합성수지를 열분해하는 경우에는 이러한 분해현상이 가속화되는 것으로 알려지고 있다.

<표 3-26> Nylon 페어망 열분해 오일 부산물의 분별 증류 성분의 주요 구성 성분

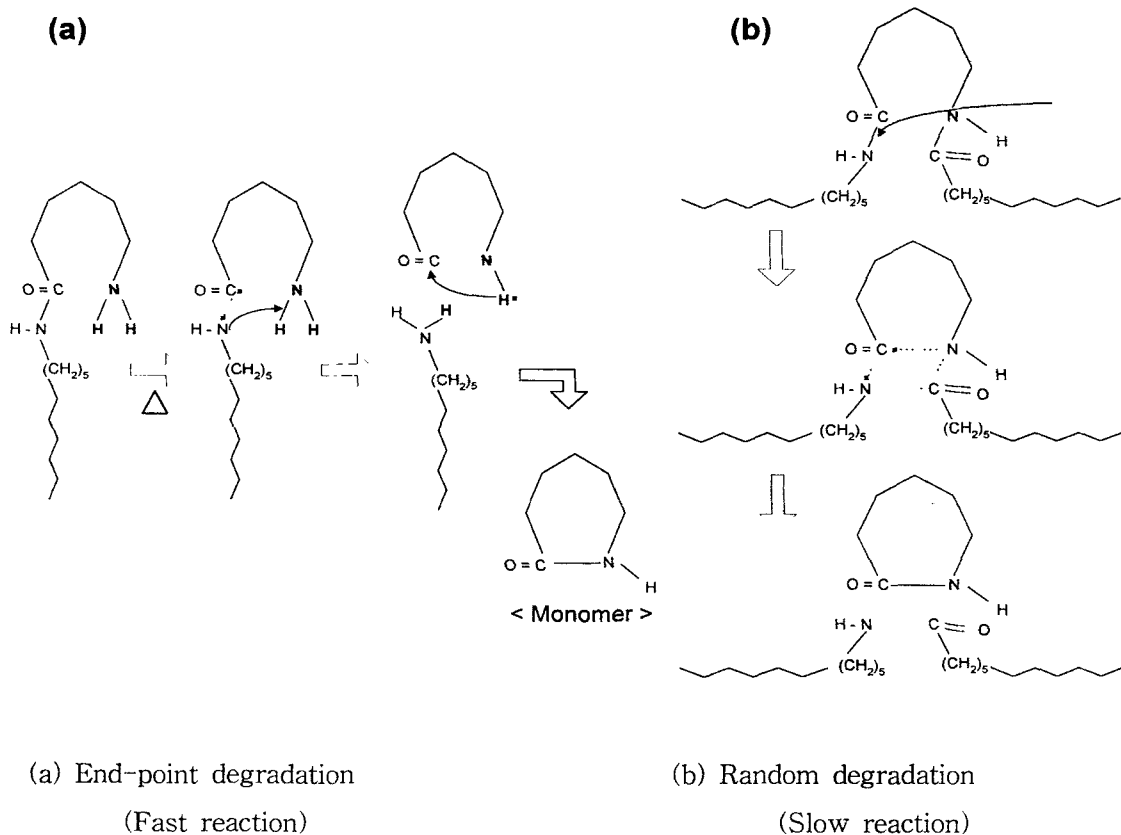
Distillation conditions	Major components	Amount (g)	Mass fraction (%)	Remarks
76~94°C	C ₈ , C ₆ N, C ₆ NO	3.17	52.8	Main : C ₆ NO
230~280°C	C ₆ NO, polymer	0.58	8.3	Main : polymer
Residues	Viscous tar	2.25	37.5	
Sum		6.00	100.0	

GC/MS를 분석해 본 결과, 76~94°C에서 증류된 성분은 GC에서 크게 5개의 peak를 보이며 나오는 시간 순으로 9:16(9.3%), 9:38(14.8%), 10:39(12.0%), 12:02(9.3%), 17:06 (54.6%)로 나타났다. Mass 분석을 통해 17분대에서 54.6%를 차지하는 화합물은 분자량이 113인 NY의 모노머인 6-Caprolactam으로 나타났다. 그 다음 주요성분인 9:38(14.8%) 화합물은 분자량이 97인 Capronitrile으로 밝혀졌고, 10:39(12.0%) 화합물은 분자량이 93인 2-Methylene-4-pentenenitrile

화합물로 밝혀졌다. 9:16(9.3%)과 12:02(9.3%)화합물은 구조가 확실치 않으나 이중결합의 위치와 수효가 다른 2-Methylene-4-pentenitrile의 이성질 화합물들로 여겨진다. 이미 선행연구에서 모노머인 Caprolactam이 주로 생성되고, Nitrile이 상당량 생성되는 것으로 알려지고 있다.

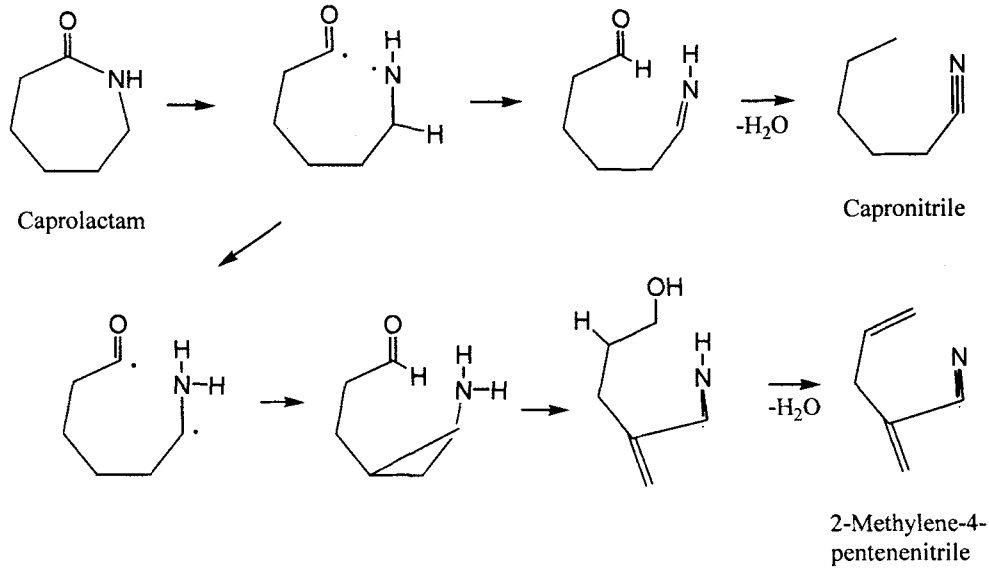
NY 페어망 열분해는 모노머 생성과정이 주요한 반응이며, 이는 래디칼 반응에 의해 단계별로 분해과정을 거치면서 모노머(Monomer)를 생성하는 것으로 추정된다(그림 3-29). 열분해에 의해 NY 모노머 생성은 NY 폴리머의 종단에서 지퍼 반응형태로 모노머가 떨어져 나가는 경우(Fig.7)와 NY 폴리머 결합사슬의 임의의 중간에서 모노머가 분해 생성되는 형태로 구분할 수 있다. 일반적으로 종단반응에 의해 NY 모노머가 주로 생성되는 것으로 알려지고 있다.

종단반응의 경우 외부에서 에너지가 공급되면 결합력이 가장 약한 Amide의 C-N 결합사슬이 끊어지면서 고분자 래디칼과 저분자 래디칼을 형성하고(1단계), 고분자 래디칼이 저분자 래디칼의 아민기(-NH₂)의 수소(H)를 제거하여 아민 화합물로 안정화된다(2단계). 반면에 수소를 잃은 저분자 래디칼은 고리화되면서 NY의 모노머(Monomer)를 형성한다. 그러므로 외부에서 지속적인 에너지가 공급되면 점차적으로 NY 모노머 형성이 가속화되면서 NY 열분해 오일 부산물의 주성분은 Nylon 모노머가 될 것으로 판단된다.



<그림 3-29> 나일론의 가설적 열분해 반응기작

한편 Nitrile은 Caprolactam이 2차 반응에 의해 생성되는 것으로 판단되며, 그 기작은 <그림 3-30>에서 도식한 것처럼 Caprolactam이 탈수반응을 거쳐 Capronitrile로 전환되거나, 전이와 탈수반응을 거쳐 2-Methylene-4-pentenenitrile을 생성하는 것으로 예측할 수 있다.



<그림 3-30> 나일론 모노머의 가설적 열분해기작

76~94°C에서 증류된 성분의 IR 결과는 네 개의 Peak가 관찰되었다. 첫 번째는 3520~2960 cm^{-1} 에서의 넓은 범위에 걸쳐 나타난 완만한 Peak(Broad peak)이며, 이는 Caprolactam(amide)의 N-H에 의한 것으로 판단된다. 두 번째의 2392 cm^{-1} 의 CN 삼중결합, 세 번째의 1676 cm^{-1} 은 카르보닐 C=O 결합, 네 번째는 1613 cm^{-1} 의 C=C 결합이다. 230~280°C에서 분별증류된 시료는 IR이 깨끗하지 않고, 완만한 Peak가 넓은 구간에 걸쳐 퍼져 있는 것(Broad peak)으로 미루어 Dimer 이상의 폴리머가 혼재되어 출현한다는 것을 뒷받침하고 있다.

5절. 최적 열분해 조건 결정

최적 열분해 조건은 에너지 소모가 최소가 되면서 목표로 하는 부산물의 회수율이 최대가 되는 조건을 의미한다. 따라서 열분해 반응의 에너지 수지를 결정하여 종합적인 측면에서 최적 열분해 반응 조건을 결정하는 것이 필요하다.

열분해를 위한 에너지수지는 반응기를 기준으로 하는 경우 다음과 같이 유입되는 에너지, 유출되는 에너지, 그리고 반응에너지로 크게 구분할 수 있다. 반응기로 유입되는 에너지는 반응기체의 현열, 폐어망의 현열, 유입되는 수분의 증발 잠열등이 있으며, 유출되는 에너지는 열분

해시 생성되는 부산물의 현열, 반응기체의 현열, 수분증기의 배출 현열 등이 있다.

1. 열분해 에너지 수지

일반적으로 에너지수지는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} \left[\begin{array}{c} \text{Accumulation} \\ \text{Rate of Energy} \end{array} \right] &= \left[\begin{array}{c} \text{Input Rate of Energy} \\ \text{by Mass Output} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Output Rate of Energy} \\ \text{by Mass Input} \end{array} \right] \\ &+ \left[\begin{array}{c} \text{Input Rate} \\ \text{of Heat} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Output Rate} \\ \text{of Heat} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Input Rate} \\ \text{of Work} \end{array} \right] \\ &+ \left[\begin{array}{c} \text{Output Rate} \\ \text{of Work} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Production Rate} \\ \text{of Energy} \end{array} \right] \end{aligned}$$

$$\frac{dE}{dt} = \dot{H}_i - \dot{H}_{out} + \dot{Q}_i - \dot{Q}_{out} + \dot{W}_{out} - \dot{W}_i + \dot{G} \quad (3-73)$$

여기서 E는 시스템의 내부에너지(kJ/g)이고, \dot{H}_i 는 물질 유입에 의한 에너지 유입률(kJ/g/s), \dot{H}_{out} 은 물질 유출에 의한 에너지 유출률(kJ/g/s), \dot{Q}_i 는 외부로부터의 열전달에 의한 열유입률(kJ/g/s), \dot{Q}_{out} 는 열전달에 의한 외부로의 열유출률(kJ/g/s), \dot{W}_i 은 시스템이 외부로 행한 일(kJ/g/s), \dot{W}_{out} 는 외부가 시스템으로 행한 일(kJ/g/s), \dot{G} 는 에너지 생성률(kJ/g/s)로서 열분해 반응의 경우는 흡열 반응이기 때문에 (-) 부호를 갖게 되며, 에너지 생성률은 다음과 같이 표현된다.

$$\dot{G} = \sum_i \dot{m}_i \cdot \Delta H_{rxn,i} \quad (3-74)$$

여기서 \dot{m}_i 는 물질 i의 분해율(g/s), $\Delta H_{rxn,i}$ 는 물질 i의 반응열(kJ/s)이다. 한편 열분해 반응의 경우 시스템의 부피 팽창 또는 압축이 일어나지 않기 때문에 \dot{W} 항은 모두 제로가 되고, 외부로부터의 열 유입은 없고, 열손실로 인한 열 유출이 예상된다. 이러한 관점에서 식(3-74)을 정리하면 다음과 같이 정리되어 표현된다.

$$\frac{dE}{dt} = \dot{H}_i - \dot{H}_{out} - \dot{Q}_{out} + \sum_i \dot{m}_i \cdot \Delta H_{rxn,i} \quad (3-75)$$

(2) 폐어망의 현열 ($H_{w,i}$)

폐어망의 현열은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned}
 H_{w,i} &= \int_0^{\tau} \dot{m}_w \cdot \{C_{p,w} \cdot (T_i) \cdot T_i - C_{p,w} \cdot (T_{ref}) \cdot T_{ref}\} dt \\
 &= \dot{m}_w \cdot \{C_{p,w} \cdot (T_i) \cdot T_i - C_{p,w} \cdot (T_{ref}) \cdot T_{ref}\} \cdot \tau
 \end{aligned}
 \tag{3-77}$$

여기서 $C_{p,w}$ 는 폐어망의 정압 비열(kcal/kg · K)이고, \dot{m}_w 는 폐어망의 유입율(kg/s), $T_{w,i}$ 는 폐어망 유입온도(K)를 나타낸다. 폐어망의 에너지 수지를 결정하기 위한 변수는 다음과 같다.

변수	변수 값
물질 유량(\dot{m}_w)	1kg/hr
폐어망 정압비열($C_{p,w}(T)$)	0.38 kcal/kg · K
유입온도(K)	298K

(3) 총 입열 (H_i)

반응기 내부로 유입되는 에너지의 총량은 운반가스의 현열과 폐어망 현열의 합으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$H_i = H_{g,i} + H_{w,i} \tag{3-78}$$

나. 출열 (H_{out})

반응기로부터 배출되는 에너지는 크게 열분해 생성 부산물의 배출 현열, 운반가스의 배출 현열로 구분할 수 있으며, 부산물의 배출 현열은 생성되는 부산물의 종류 및 조성을 알아야 결정할 수 있다. 일반적으로 폐어망 열분해로 인해 생성되는 부산물의 생성비율은 다음과 같다.

부산물 종류	열분해 오일(%)	가스(%)	좌(%)
생성비(%)	70	25	5

따라서, 열분해 생성부산물인 오일, 가스, 좌의 에너지 수지는 위의 생성비율을 이용해 결정할 수 있다.

식(3-80)에서의 변수값은 아래 표에 있는 값을 이용하였다

변수	변수값 및 결정 방법
오일 배출 유량(\dot{m}_{oil})	0.70kg/hr
오일의 정압비열($C_{p,oil}(T)$)	petroleum oils 비열값 계산방법(경험식) $C_{p,oil} = \frac{0.415}{\sqrt{d^{15}}} + 0.0009(T(^{\circ}C) - 15) \text{ (kcal/kg} \cdot K)$ 여기서 $d = 0.96 \text{ g/cm}^3$
유출온도(K)	873K

(나) 가스 부산물의 현열

열분해 가스 부산물은 운반기체로 재순환하기 때문에 가스 부산물의 현열은 배출되는 운반기체의 현열과 동일하고, 이는 앞 절에서 이미 결정하였다.

(다) 촉 부산물의 현열

촉 부산물에 의한 반출 현열은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned}
 H_{char} &= \int_0^{\tau} \sum_i \dot{m}_{i,char} \cdot \{C_{p,char} \cdot (T_r) \cdot T_r - C_{p,char} \cdot (T_{ref}) \cdot T_{ref}\} dt \\
 &= \sum_i \dot{m}_{i,char} \cdot \{C_{p,char} \cdot (T_r) \cdot T_r - C_{p,char} \cdot (T_{ref}) \cdot T_{ref}\} \cdot \tau
 \end{aligned}
 \tag{3-81}$$

배출되는 촉의 에너지 수지는 다음의 변수값을 이용하여 결정한다.

변수	변수값 및 결정 방법
촉 배출 유량(\dot{m}_g)	0.05kg/hr
촉의 정압비열($C_{p,g}(T)$)	0.314 kcal/kg · K
유출온도(K)	873K

(3) 총 출열 (H_{out})

따라서 총 출열은 운반가스의 출열, char의 반출현열, 생성오일의 반출 현열, 생성가스의 반출

현열, 열손실등으로 표현할 수 있다.

$$H_{out} = H_{gas} + H_{oil} + H_{char} \quad (3-82)$$

다. 열손실 (Q_{out})

반응로내의 높은 온도는 외부와의 온도 차이에 의해 반응기 외피를 통해 대류와 복사에 의해 열손실이 일어난다. 대류에 의한 열손실은 반응기 외피에서 유체 흐름이 있는 경우에 발생되나 일반적으로 반응기 외피에서는 유체 흐름이 거의 없기 때문에 열손실의 대부분은 복사에 의해 이루어질 것으로 예상된다.

$$Q_L \cong Q_{rad}$$

$$Q_{rad} = \int_0^t \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_{ext}^4 - T_{\infty}^4) \cdot dt \quad (3-83)$$

여기서 T_{ext} 는 반응기 외피의 온도(K)를 나타내고, T_{∞} 는 외부 유체의 온도(K)를 나타낸다 ε 는 Emissivity이고, σ 는 Stefan-Boltzmann constant($5.672 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$)를 나타낸다. 일반적인 열 관련 설비의 경우 열손실이 유입 에너지의 약 10%에 이르는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 유입되는 에너지의 약 10%가 열손실에 의해 외부로 방출된다고 가정하여 에너지 수지를 결정하였다.

라. 반응열 (E_{rxn})

- 페어망 열분해시 부산물이 생성되기 위한 반응열은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$G = \sum_i \left(\int_{m_i}^0 \Delta H_{rxn,i} dm_i \right) = \sum_i \Delta H_{rxn,i} \cdot m_i \quad (3-84)$$

본 연구에서는 반응열을 열분석 장비인 DSC(Differential Scanning Calorimetry)로 결정하였고, 분석결과 페어망의 열분해 반응열은 페어망 1kg 당 약 118.09kcal이 필요한 것으로 나타났다.

마. 외부에서 공급되는 에너지 (H_{app})

페어망 열분해를 위해 외부에서 공급해야 할 에너지는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$H_{app} = H_{gas} + H_{oil} + H_{char} + Q_L + G - H_{g,i} - H_{w,i} \quad (3-85)$$

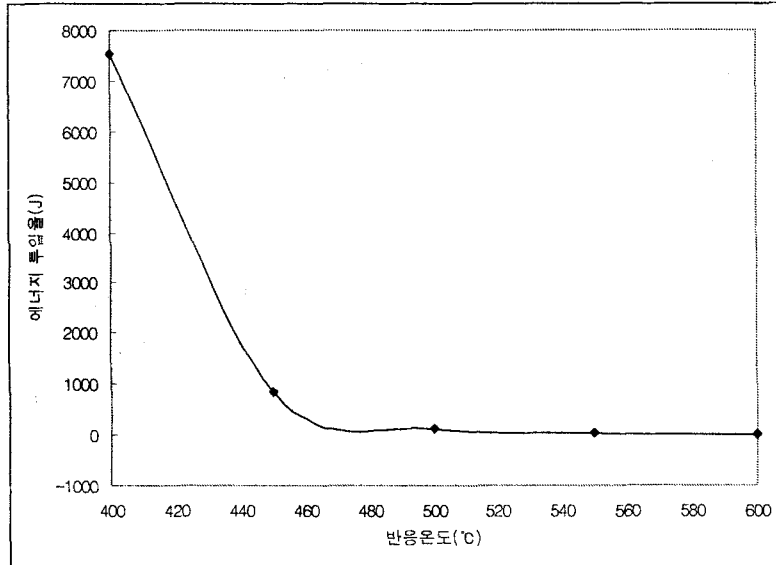
2. 최적 열분해 조건 결정

에너지 측면에서의 최적 열분해 조건은 각 등온 조건에서의 반응 시간과 열분해를 위해 외부에서 공급되는 에너지 총량에 근거하여 결정할 수 있다. <표 3-27>은 온도 조건에서의 에너지 투입률(kJ/hr)을 제시하고 있으며, 400, 450, 500, 550, 600℃에서 에너지 투입률은 각각 656.17, 723.50, 785.76, 840.48, 884.98kcal/hr로서 온도가 증가함에 따라 에너지 투입률은 약간씩 증가함을 알 수 있다. 이는 온도가 증가함에 따라 단위 시간당 투입되는 에너지의 양이 증가하기 때문이다.

<표 3-27> 열분해 온도에 따른 에너지 요구량

열분해온도 (℃)	400℃	450℃	500℃	550℃	600℃
$E_{w,i}$ (kcal/hr)	113.24	113.24	113.24	113.24	113.24
$E_{g,i}$ (kcal/hr)	50.89	50.89	50.89	50.89	50.89
$E_{g,o}$ (kcal/hr)	159.29	167.29	170.37	167.04	155.70
$E_{rxn\ gas}$ (kcal/hr)	106.57	111.93	113.98	111.76	104.17
$E_{rxn\ oil}$ (kcal/hr)	409.37	462.56	518.90	578.39	641.03
$E_{rxn\ char}$ (kcal/hr)	10.57	11.35	12.14	12.92	13.71
E_L (kcal/hr)	16.41	16.41	16.41	16.41	16.41
E_{rxn} (kcal/hr)	118.09	118.09	118.09	118.09	118.09
E_{app} (kcal/hr)	656.17	723.50	785.76	840.48	884.98

그러나 에너지 투입 총량을 결정하기 위해서는 <표 3-27>의 에너지 투입률에다 반응시간을 곱해야 되며, <그림 3-31>는 열분해 온도별 총 에너지 투입량을 도식하고 있다. 온도에 따른 에너지 투입률 경향과는 다르게 반응온도가 증가함에 따라 에너지 투입량이 기하급수적으로 감소하는 것이 관찰되었다. 한편 480℃에서부터 에너지 투입량의 감소폭이 크게 줄어들면서 거의 변화가 없는 것으로 드러났다. 비록 고온일수록 에너지 투입률은 증가하나, 반응시간이 기하급수적으로 감소하기 때문에 에너지 투입률과 반응시간의 곱으로 표현되는 에너지 투입 총량은 고온으로 갈수록 감소하므로 에너지 효율적인 측면에서는 고온 운전이 유리한 것으로 나타났다.



<그림 3-31> 열분해 온도에 따른 총 에너지 투입열

한편 본 연구는 부산물 생성 측면에서는 오일 생성에 초점을 맞추고 있으며, 오일 생성의 극대화를 위해서는 반응 온도가 낮을수록 유리하나, 400°C 이하에서는 열분해 반응이 거의 일어나지 않기 때문에 열분해 반응을 진행시키기 위해서는 최소한 400°C 이상을 유지하는 것이 필요하다. 한편 500°C 이상에서는 오일 생성이 급격히 감소하기 시작하는 것이 목격되었고 400~500°C에서는 오일 생성율에 큰 차이가 없었다. 따라서 오일 생성 측면에서는 400~500°C 사이를 설정하는 것이 바람직하다. 그러나 에너지 측면에서는 열분해 온도가 높을수록 유리하기 때문에 에너지와 부산물 생성 측면에서 볼 때 500°C가 최적 온도라고 할 수 있으며, 450~500°C 정도에서 운전하게 된다면 최적 조건 범위라고 할 수 있다.

6절. Pilot Plant의 설계 · 제작 · 운전

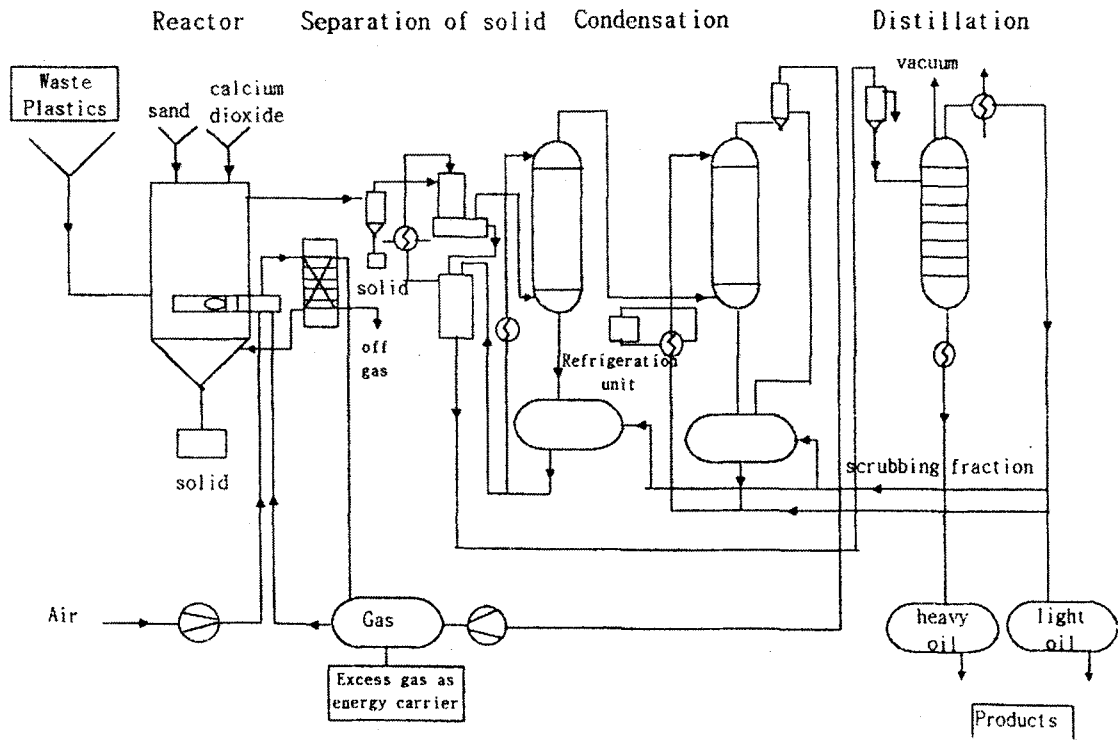
1. 열분해로의 선정

열분해로는 여러 형태가 그 동안 발전되어 왔다. 폐어망과 같은 합성수지류의 열분해로를 위해서는 크게 유동상, 로타리 킬른, 스퀴류 반응기가 개발 소개되었다. 각 장치에 대한 설명은 다음과 같다.

가. 유동상 반응기

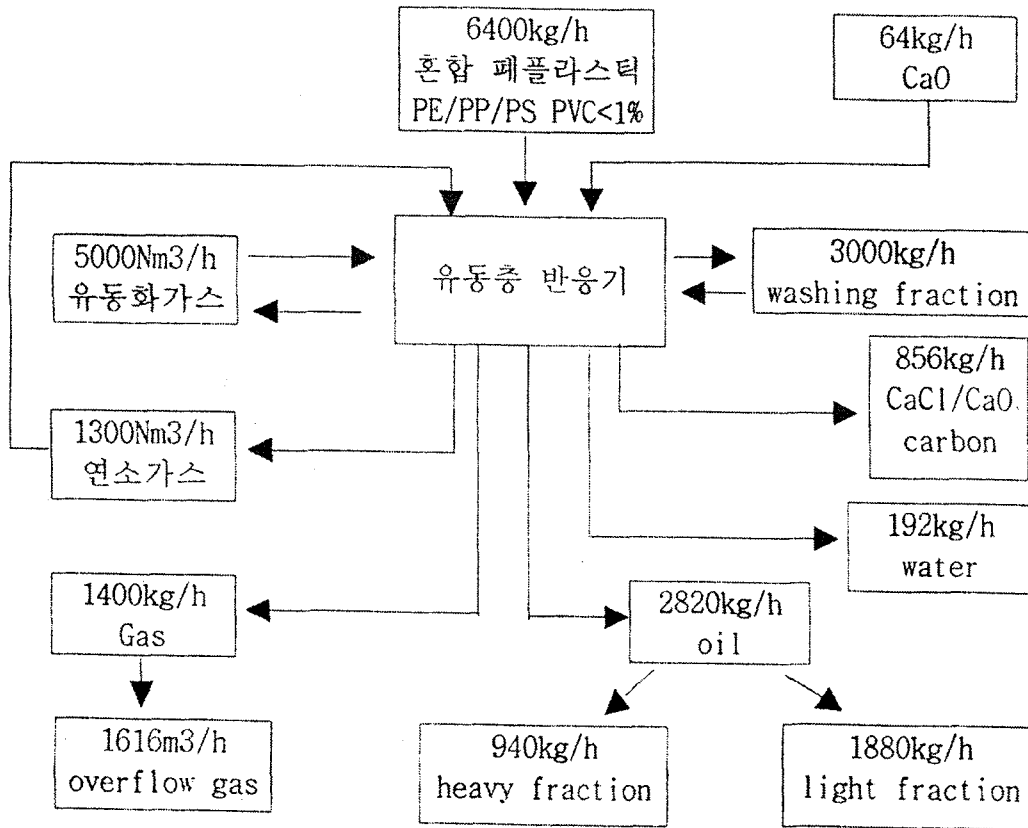
유동상 반응기는 1970년대 독일 Hamburg 대학의 Kaminsky 교수가 개발한 것으로 소위 Hamburg Process라고 명명되어 있다. 폐플라스틱은 주로 포장 폐기물로서 PE/PP/PS의 혼합물로 구성되어 있다. PVC의 함량은 원료물질 중 분별되어 1~2% 이하가 되도록 설계되어 있

다. <그림 3-32>은 Hamburg 공정 흐름도를 나타내고 있다. 반응기 내부는 모래를 매체로 하는 유동층이며 유동화가스는 컴프레서를 통하여 순환시킨다. 열분해에 필요한 에너지는 반응기 내에 공급하기 위하여 간접가열방식의 Heat tube를 통하여 가열한다. 반응기 온도는 700°C 이상의 고온에서 혼합페플라스틱을 열분해하여 Benzene, Toluene, Xylene(BTX)를 생산하고자 하는데 그 목표를 두고 수행해 왔다.



<그림 3-32> Hamburg Process의 공정 흐름도

페플라스틱은 스크류 컨베이어를 통하여 반응기 내부로 이송되고, 반응기 내부에서 열분해되어 Pyrolysis gas가 발생된다. Pyrolysis gas는 Cyclone을 통하여 카본 등 고형물질이 제거되고, 응축설비를 통과하면서 응축된다. 응축된 오일은 오일탱크로 수집되고, 비응축성 가스 생성물은 컴프레서를 통과하여 가스탱크에 저장되고, 일부는 열분해에 필요한 연료로서 반응기 내의 Heat tube에 공급된다. 오일 부산물과 가스의 수율은 열분해 조건 및 공급되는 페플라스틱의 조성에 의해 변하게 된다. 물질수지는 <그림 3-33>에서 보는 것과 같으며, 오일 부산물은 일반적으로 공급된 물량에 대해 40~60% 정도이며, 90% 이상이 방향족 성분을 함유하게 된다. 가스 생성물은 35~60%이며, 주요 성분은 메탄, 에틸렌이 약 70%를 차지하며, 천연가스와의 유사한 열량인 30~45 MJ/m³을 보여주고 있다.



<그림 3-33> Hamburg Process의 물질수지도

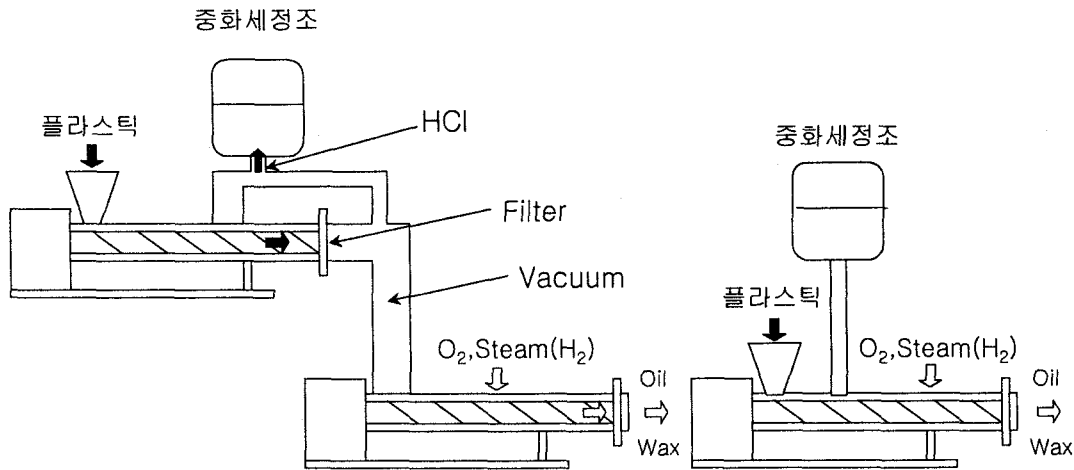
나. 로타리 킬른

로타리 킬른 방식은 독일의 PKA 회사의 것이 가장 대표적인 것으로 알려지고 있으며, 열분해 조건을 형성하기 위해 질소 또는 불활성 가스등을 사용하지 않고, 기밀성이 뛰어난 구조와 설비를 갖추어 외부 공기의 유입을 막고, 페플라ستيك과 함께 유입된 공기는 초기에 연소 반응을 일으켜 없어지게 되어 무산소 상태가 형성된다. 열분해로는 2 rpm의 속도로 회전하며, 운전 온도는 500°C에서 550°C, 체류시간은 45~60분이며, 열분해 반응은 흡열반응이므로 외부에서 열을 공급해야 하고, 이는 열분해로를 감싸고 있는 연소실에서 열분해 가스를 회수·연소하여 이때 발생하는 열로 열분해로의 온도를 유지한다. 열전도를 높이기 위해 로타리 킬른 내부에 도출부를 만든 것이 특징적이다.

다. Screw Extruder

독일 아헨공대의 고분자 공정 연구소에서 정부 지원을 받아 개발한 공정으로 혼합 페플라ستيك을 열분해하여 HCl과 왁스를 생성하기 위한 것이다. PVC를 열분해하여 HCl을 회수하고,

PVC의 제조 원료로 재사용하고자 하는 것이다. 반응기는 압출기(Screw Reactor)를 사용하였고, 공정의 개략적 흐름도는 <그림 3-33>에서 보는 것과 같다. 첫 번째 압출기는 HCl을 분리하기 위한 것으로 300℃ 근처에서 반응시켜 HCl을 발생시키고, HCl은 진공장치에 의해 제거 포집하게 되어 있다. 두 번째 반응기에서는 거의 HCl이 없는 용융 상태의 플라스틱을 400℃에서 열분해하여 왁스로 전환 회수하게 되어 있다.



<그림 3-34> 아헨공대의 혼합 폐플라스틱 열분해 장치

라. 열분해로의 비교

현재 현장에서 폐플라스틱 열분해로로 가장 많이 사용되고 있는 대표적 반응기인 유동상, 로타리 킬른, Screw Extruder를 비교한 것은 <표 3-28>에서 보는 것과 같고, 각 반응기의 장단점 분석은 <표 3-29>에 명시되어 있다.

<표 3-28> 폐플라스틱 열분해로의 비교

항 목	유동상식 열분해로	로타리 킬른 열분해로	Screw Extruder 열분해로
구조적 특징	로내에 유동매체(모래 또는 석회석 등)가 적절한 높이까지 채워져 있고 유동화 가스는 질소 또는 열분해가스를 유동매체의 하부에 있는 가스 분산관을 통해 주입하는 방식으로 유동매체는 하부로부터 유입되는 가스에 의하여 격렬한 운동을 하여 혼합을 증진시키고 열전도도 용이하게 됨	원통형의 열분해로 0.5~8%의 구배로 기울어져 있으며 폐기물의 혼합을 높이기 위해 열분해로가 지속적으로 회전하며 회전속도는 0.5~5 PPM임. 위에서 투입된 폐기물이 열분해로를 따라 열분해되면서 열분해가스는 출구의 상부를 통해 배출되고, 하부로는 촉가 배출되는 형태임.	스쿠류 형태의 피더가 저속으로 회전하면서 플라스틱을 용융, 열분해시키는 설비로서, 반응기 출구에서 가스, 오일, 촉 부산물이 배출되는 형태로 가스, 오일 부산물은 반응기 상부로 촉는 하부로 배출되는 형태임. 스쿠류는 용융된 슬러리 상태의 플라스틱을 회전하면서 전진시키는 역할을 하고 있음
전처리 과정	파쇄 등의 과정을 거쳐야 하면 입자 크기는 1~5cm 정도	전처리가 구태여 필요하지는 않으나, 열분해 반응을 촉진시키기 위해 일반적으로 파쇄 공정을 거침.	스쿠류의 무리를 주지 않기 위해 파쇄 등의 전처리를 거쳐야 하며, 입자 크기는 1~5cm
처리규모	기당 일처리 규모 200톤 이상은 기술적인 문제로 현재는 불가능함	처리 규모가 제한 조건으로 작용하지는 않음	기당 일처리 규모가 50톤 이상은 문제가 있는 것으로 알려지고 있음
열전달 효율	폐기물과 유동화 가스가 격렬하게 혼합되기 때문에 열전도 효과가 크고 열분해 상태를 균일하게 유지할 수 있어 열분해 효율이 아주 우수한 것으로 평가됨	운반가스를 사용하지 않고 있으며, 열전달이 복사와 전도에 의해서만 이루어지기 때문에 폐기물의 열전달이 비효율적이나, 운반가스를 사용하더라도 폐기물층 내부로 운반가스 침투가 용이하지 않기 때문에 열전달 효율이 떨어짐	운반가스를 사용하지 않기 때문에 열전달이 복사와 전도에 의해서만 이루어지는 단점이 있으나, 스쿠류에 의한 교반으로 생성물의 균질성을 유지할 수 있음
반응시간	10~30분	40~60분	60~90분
유지관리	구조가 단순하고 기계적 구동 부분이 적어 유지 관리가 용이함	구조가 단순하고 기계적 구동 부분이 적으나, 용융된 슬러리 형태 폐플라스틱이 벽면에 침적 누출되는 현상이 자주 발생됨	구조가 단순하고 기계적 구동 부분이 적어 유지 관리가 용이하나, 스쿠류의 용융된 슬러리 형태 폐플라스틱이 침적되는 현상이 자주 발생되어 정기적으로 청소를 해야 함
건설비용	1.0	1.2	1.3
운영비용	1.2	1.0	1.0
설치사례	많음	적음	많음

<표 3-29> 열분해 반응기의 장단점 분석

항 목	유동상식 열분해로	로타리 킬른 열분해로	Screw Extruder 열분해로
장점	<ul style="list-style-type: none"> · 열전달이 탁월하여 반응 시간이 단축됨 · 동일 처리규모인 경우 반응기 크기가 가장 작음 · 부산물의 균질성 유지가 양호 · 구조가 단순하여 유지관리가 용이함 	<ul style="list-style-type: none"> · 단위 기당 대용량처리가 가능함 · 혼합 폐플라스틱을 전처리 없이 열분해가 가능함 · 구조가 단순하여 유지관리가 용이함 	<ul style="list-style-type: none"> · 스크류에 의한 교반이 지속적으 이루어지기 때문에 열전달이 상대적으로 우수함 · 구조가 단순하여 유지관리가 용이함
단점	<ul style="list-style-type: none"> · 파쇄 등의 전처리가 필요하므로 설비 비용이 상승됨 · 기당 200톤 이상은 기술적으로 문제가 있음 · 열분해로에 투입되는 폐기물의 변화에 따라 열분해 상태가 변할 수 있기 때문에 열분해로 운전의 어려움이 있음. · 유동화 가스를 사용해야 하므로 비용이 상승되고, 가스 부산물을 유동화가스로 사용하는 경우 관리의 어려움이 예상됨 	<ul style="list-style-type: none"> · 열전달 효율이 떨어지기 때문에 열분해 시간이 길어짐 · 용융된 슬러리가 벽면에 침적되어 열분해 효율의 저하가 발생함 · 가스, 오일 부산물 질의 균일성 유지가 어려움 	<ul style="list-style-type: none"> · 파쇄 선별 등의 전처리가 필요함 · 기당 50톤 이상은 기술적으로 문제가 있음 · 용융된 슬러리가 스크류에 침적되어 열분해 효율의 저하가 발생함

마. 열분해로 선정 기준 및 평가

열분해로를 선정하는 기준은 환경성, 기술성, 환경성으로 평가해야 하고 기준별 평가 항목은 아래 표에서 보는 바와 같다.

<표 3-30> 열분해로 선정 기준 및 항목

환경성	경제성	기술성
<ul style="list-style-type: none"> · 2차 오염물질의 배출량 및 특성 	<ul style="list-style-type: none"> · 건설비용 · 운영비용 · 부산물 가치 	<ul style="list-style-type: none"> · 열분해효율 · 열분해시간 · 내구성 · 부대시설의 필요 · 연료 사용량 · 운전의 용이성

유동상식 열분해로, 로타리 킬른식 열분해로, Screw Extruder 열분해로에 적용하여 비교 평

가한 것은 아래 표에서 보는바와 같다. <표 3-31>에서 보는 것처럼 간략한 평가에 의하면 Screw Extruder 반응기가 가장 적합한 것으로 드러났다. 그러나 본 평가의 문제점은 항목별로 가중치가 동일하다는 것에 근거하였고 정성적인 분석에 그쳤다. 실체는 경제성과 장치의 운전 상 안정성 등이 주요 평가 항목이 될 수 있다. 이는 구체적인 장치 비용과 운전 자료 등이 있어야 가능하나, 이러한 자료가 없기 때문에 정량적인 분석이 이루어지지 못해 본 평가 결과가 절대적일 수는 없다. 그러나 본 평가를 통해 반응기 개발의 방향은 제시할 수 있으며, Screw Extruder 형태로 개발하는 것이 바람직하고, Screw Extruder 반응기가 갖고 있는 문제점을 보완하면서 개발을 진행하는 것이 필요하다.

<표 3-31> 열분해로의 평가

평가 기준		유동상 열분해로	로타리 킬른 열분해로	Screw Extruder 열분해로
환경성	2차오염물질	×	△	○
경제성	설치비용	○	△	×
	운영비용	△	○	○
	부산물 가치	△	×	○
기술성	열분해효율	○	×	△
	열분해시간	○	×	△
	내구성	△	△	△
	부대시설	×	○	△
	연료 사용량	△	×	△
	운전의 용이성	×	○	○

○: 우수, △: 보통, ×: 불량

평가항목에 대한 구체적인 설명은 아래에서 보는 것과 같다.

(1) 환경성

(가) 2차 오염물질의 발생

열분해는 소각과 달리 과잉공기를 투입하지 않기 때문에 가스 발생량이 소각에 비해 현저하게 적다. 그러므로 대기오염물질의 발생은 근본적으로 적고, 또한 폐수 발생도 거의 없다. 그러나 미연 탄소 성분은 밀도가 낮기 때문에 비산할 가능성이 높으며, 유동상은 반응기 특성상 분진이 발생할 가능성이 높다. 로타리 킬른은 유동상과 비교하면 분진 발생이 훨씬 적은 편이나, 회전하면서 분진이 비산 배출될 가능성은 배제할 수 없다. Screw Extruder 반응기는 거의 밀폐된 상태에서 운전되기 때문에 비산재 등이 발생할 가능성이 가장 낮다.

(나) 경제성

① 설치비용

설치비용은 장치 비용과 설비가 차지할 부지면적과 밀접한 관련이 있다. 장치비용은 설비마다 다르고 현재 상용화 플랜트가 운전된 사례가 부족하기 때문에 비교 평가하기는 힘들다. 단지 유동상은 열전달 효율이 탁월하기 때문에 반응시간이 짧아 장치 규모가 다른 것과 비교하여 작아지므로 설비의 부지 면적이 작아지고 그로 인해 설치에 따른 비용이 저렴할 것으로 기대된다. 또한 장치 비용도 저렴할 것으로 기대된다.

② 운영비용

운영비용은 여러 항목이 포함되어 있으나, 크게 약품비와 연료비 등으로 구분할 수 있는데 약품비는 열분해 공정이므로 거의 유사할 것으로 판단된다. 연료비는 반응온도와 반응시간과 밀접한 관련이 있다. 유동상의 경우는 다른 공정과 비교하여 고온 운전을 하기 때문에 연료비가 높고, 유동화 과정에서 동력 사용으로 운영비용이 높을 것으로 기대된다. 한편 로타리 킬른과 Screw Extruder 반응기는 반응 온도가 낮기 때문에 운전비용이 저렴하고, Screw Extruder 방식은 오일, 가스 부산물을 반응기에서 신속히 제거하기 위해 반응기 출구 부분에서 압을 낮추어야 하므로 동력비가 로타리 킬른 보다는 다소 높을 것으로 판단된다.

③ 부산물의 가치

부산물의 가치는 오일, 가스, 촉 등의 부산물이 얼마나 상업성을 지니고 있는가가 중요하다. 이는 운전조건과 반응기 이외의 장치 구성에 따라서 크게 달라질 수 있다. 또한 투입되는 폐기물에 따라서도 크게 차이날 수 있다. 반응기만 고려한다면 유동상은 반응 온도가 높기 때문에 가스 부산물이 많이 생성되며, 상대적으로 오일 부산물의 생성량은 적다. 로타리 킬른과 Screw Extruder는 오일 부산물의 생성이 많은 편이므로 부산물의 가치 측면에서는 유동상 보다는 유리하다. Screw Extruder 반응기는 로타리 킬른 보다 균일한 열전달로 인하여 생성물 질의 균질성이 뛰어나고, 양적인 측면에서도 안정성을 확보할 수 있다. 그러므로 Screw Extruder가 부산물 가치 측면에서는 가장 탁월하고, 그 다음이 로타리 킬른, 유동상 순이 될 것으로 판단된다.

(다) 기술성

① 열분해효율

유동상이 탁월한 열전달로 인하여 열분해 효율이 가장 탁월할 것으로 기대된다. 그 다음은 Screw Extruder, 로타리 킬른 순이 될 것으로 판단되며, 로타리 킬른은 열전달의 한계로 인하여 목표 부산물 생성에 있어 한계가 있을 것으로 추정되므로 열전달 효율을 높이기 위한 내부 구조의 변화를 모색하는 것이 필수적이다.

② 열분해시간

전술했듯이 유동상이 열전달이 가장 뛰어나기 때문에 동일한 에너지가 투입된다는 가정을 도입한다면 열분해 시간이 가장 짧을 것으로 기대된다. 그 다음은 Screw Extruder, 로타리 킬른 순이 될 것으로 열분해시간도 열전달과 밀접한 관련이 있다.

③ 내구성

내구성은 장치의 기계적 구동 부분이 적고, 장치가 단순할수록 뛰어나다. 유동상이 기계적 구동 설비가 가장 적기 때문에 반응기 자체로서는 내구성이 가장 뛰어나다. 그러나 파쇄 등의 기계적 구동 부분이 많은 전처리 설비 등을 갖추어야 하므로 전체 공정 측면에서는 다른 반응기와 비교하여 큰 장점을 가질 수는 없다. 로타리 킬른과 Screw Extruder를 비교한다면 Screw Extruder 방식이 내부에 스크류가 설치되어 있으므로 단순히 실린더 타입의 원통형으로만 되어 있고 내부에 특별한 장치가 설치되어 있지 않는 로타리 킬른 반응기 보다는 내구성 측면에서는 떨어진다고 할 수 있다. 그러나 Screw Extruder 방식도 스크류 자체가 10 rpm 이하로 운전되므로 기계적 구동이 크게 문제가 될 소지는 적다.

④ 부대시설

부대시설은 크게 전처리설비, 후단설비 등을 꼽을 수 있다. 후단설비의 경우는 세 반응기의 경우 동일하다고 할 수 있다. 반면에 전처리설비는 반응기에 따라 달라질 수 있다. 특히 유동상의 경우는 파쇄 등의 공정을 반드시 거쳐야 되므로 로타리 킬른과 비교해서는 불리하다고 할 수 있다. 한편 Screw Extruder의 경우도 전처리 공정을 거쳐야 되나, 파쇄가 아닌 용융을 적용하는 경우도 있으며, 용융이 파쇄 보다는 비용적인 측면과 장치의 단순성으로 인해 유리하다고 할 수 있다.

⑤ 연료 사용량

연료 사용량은 반응온도, 반응시간, 열전달효율과 밀접한 관련이 있다. 유동상이 반응시간, 열전달효율 측면에서는 가장 유리하나, 반응온도가 가장 높아 연료사용량이 많아질 수 있다. 즉 어느 변수가 연료 사용량의 주요 변수인가를 현재 자료로서 결정하기는 힘들다, 일반적으로 연료사용량은 반응온도와 밀접하게 관련되어 있기 때문에 유동상의 경우 반응시간 등이 가장 짧음에도 불구하고 Screw Extruder와 비교하면 불리할 것으로 기대된다. 반면에 로타리 킬른은 열전달이 가장 열악하기 때문에 연료사용량 측면에서는 가장 불리할 것으로 판단된다. 그러므로 연료사용량 측면에서 본다면 Screw Extruder가 가장 유리하고 다음은 유동상, 로타리 킬른 순일 것으로 추정된다.

⑥ 운전의 용이성

유동상은 유동매체를 유동화시켜야 하며 유동화조건, 유동화가스의 순환 문제, 유동화매체의 관리 문제 등으로 반응기 자체가 상당히 복잡한 형태로 운전된다. 또한 운전 변수에 따라 반응 조건이 민감하게 변화되므로 운전하기가 굉장히 까다로운 반응기로 알려지고 있다. 그러므로 운전의 용이성 측면에서는 가장 불리한 것으로 판단된다. 반면에 로타리 킬른과 Screw Extruder는 상대적으로 운전이 용이한 설비로서 알려지고 있다. 단지 로타리 킬른과 Screw Extruder의 경우는 장치 내부에 용융 잔류물이 침적되어 장치의 성능을 저하시킬 수 있으므로 정기적인 보수가 필요하다.

2. 열분해로 제원

열분해로 형식은 로타리 킬른과 스크류피더 형식이 혼합된 형식으로 체류시간에 직접적으로 관여하는 킬른의 회전수는 Starvert-iG 인버터로 0~60Hz(0~7.2RPM)로 회전수를 필요에 따라 용이하게 제어할 수 있도록 설치하였다. 또한 구배의 조절은 Pilot Plant의 용도에 맞게 모든 구배를 적용할 수 있도록 하였다. 본 열분해로는 10kg/hr를 열분해할 수 있게 설계되었지만 킬른과 Screw Extruder의 회전속도와 킬른의 구배를 조절하여 보다 많은 양의 폐어망을 열분해할 수 있는 장점도 가지도록 설계하였다.

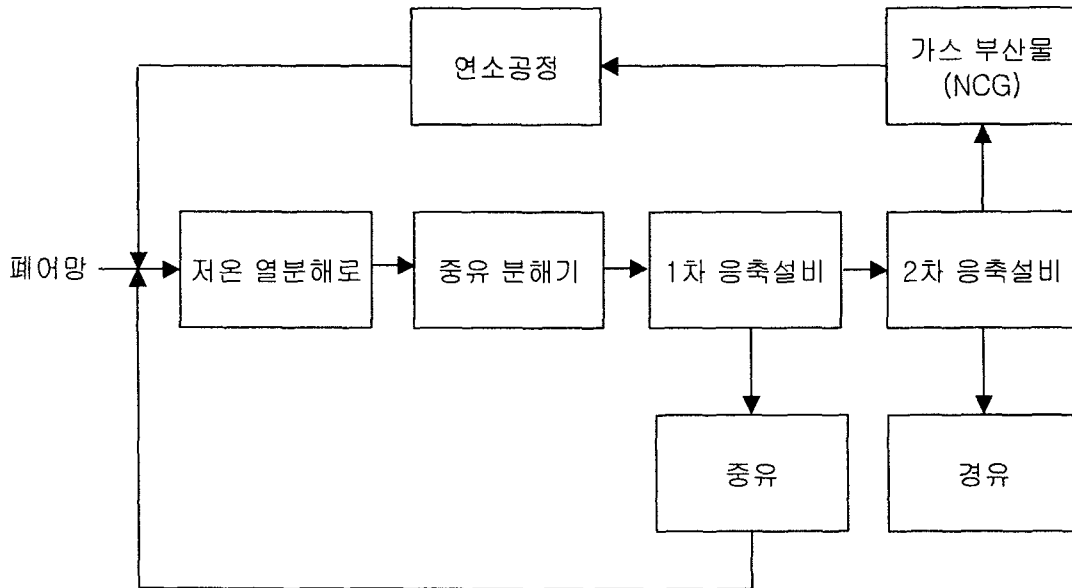
열분해로의 제원은 고온의 분위기에서 잘 견디는 SUS 310S로 설계를 하였으며, 그 외 나머지 부분은 SUS 304로 설계하여 비용을 최소화하였다.

각 단계별 구간은 건조구간이 <그림 3-34>에서 보는 것처럼 Lab Scale에서의 최적조건을 고려하여 1000mm로 하였으며, 열분해 구간의 완충구간인 Sealing 구간을 두어 건조된 폐어망이 갑자기 고온에서 열분해되어 중유가 생성되는 것을 최대한 억제할 수 있도록 하였다. 열분해 구간은 850mm로 건조구간보다 길지 않게 설계하였다.

로의 내경은 216.3mm로 로 내부의 분위기가 충류가 되도록 하여 운반가스인 CO₂ 가스가 폐어망이 최대한 접촉되도록 설계하였다.

3. 열분해 공정

본 연구사업에서 개발할 최종 공정도는 아래 그림에서 보는 것과 같이 5개의 단위공정으로 이루어져 있다. 각 단위공정에 대한 설명은 아래에서 보는 것과 같다.



<그림 3-35> 폐어망 열분해 공정의 개략도

가. 전처리 공정(Pre-treatment Process)

폐어망은 PE(폴리에틸렌), PP(폴리프로필렌), NY(나일론)으로 구성되어 있으며, 폐어망 출현 상태 그대로 열분해로에 투입하게 되면 반응기 내부에서 영킴 현상이 발생하여 운전상의 문제를 초래할 것으로 예상된다. 그러므로 최소한 폐어망을 10~20cm 정도로 절단할 수 있는 전처리 공정이 필요할 것으로 판단된다. 또한 NY 성분의 폐어망은 질소 성분이 높아 PE, PP와 공동으로 처리하게 되면 오일 질의 저하를 초래하고, 생성된 오일의 활용에 있어서도 높은 질소 함량으로 한계를 지닐 것으로 추정된다. 그러므로 NY 성분의 폐어망을 열분해 투입 초기에 분리하는 것이 필요하다. 이를 위해서는 NY 성분을 분리할 수 있는 전처리 공정의 개발도 필요할 것으로 판단된다.

나. 저온 열분해 공정(Low-Temperature Pyrolysis Reactor)

열분해 공정은 2차년도 연구결과에 의해 450~500℃ 정도가 적절한 것으로 판단되며, 반응시간은 10분 이내로 가능할 것으로 판단된다. 이는 화학적 동역학에 의한 반응시간으로 실제 현장에서 처리하는 경우는 Packing Effect, Size Effect 등으로 인해 열전달이 반응속도에 주요 역할을 담당할 것으로 사료되므로 반응시간은 이 보다 훨씬 커질 것으로 판단된다. 그러므로 열전달에 의한 효과를 최소화시키는 것이 열분해로 설계에서 중요할 것이다.

다. 중유 분해기(Heavy Oil Cracker)

페어망의 열분해 과정에서 중유가 생성되는 원인에 대해 먼저 살펴보는 것이 필요하다. 페어망은 고분자 화합물로서 열분해 과정에서 열에 의해 고분자 화합물의 결합(Bond)이 열에 의해 무작위로 끊어지면서 상당히 광범위한 탄소수의 화합물이 생성된다. 그 과정에서 에너지 투입이 적절하지 못하면 탄소수가 15 이상인 물질이 생성되며, 이러한 성분은 응축 과정에서 왁스로 출현하게 된다. 고분자 화합물의 결합이 얼마나 잘게 끊어지느냐는 외부에서 투입되는 열에 비례한다. 그러므로 많은 양의 에너지가 투입되면 저분자 물질이 생성될 가능성이 높으나, 그만큼 가스 부산물이 많이 생성되는 반면에 오일 생성은 감소하게 된다.

이처럼 열분해 과정에서 중유가 발생하는 것은 충분한 에너지가 공급되지 않아 화합물의 결합이 잘게 끊어지지 않기 때문에 탄소수가 높은 물질이 생성되는 것이다. 그러므로 화합물의 결합을 원하는 수준까지 끊을 수 있도록 에너지를 공급하는 것이 필요하다. 그러나, 에너지 투입과 관련되어 두 가지 문제점을 갖고 있다. 첫 번째는 휘발유, 경유 수준의 오일을 생성하기 위해서는 탄소수가 8 이하이어야 하는데 이런 양질의 오일을 생성하기 위해 공급해야 할 에너지를 정량적으로 결정하기가 용이하지 않다. 두 번째는 에너지를 외부에서 공급해야 하므로 이로 인해 에너지 비용이 높아진다는 것이다. 반면에 촉매를 이용하여 선택적으로 화합물의 결합을 끊는 방법이 있는데 이 방법은 양질의 오일을 생성할 수 있다. 이 촉매 공정 역시 문제점을 지니고 있다. 첫째, 촉매의 활성이 뛰어나 화합물이 잘게 끊어지면서 오일 대신에 가스 생성이 많아지고, 둘째, 촉매 피독으로 인해 생성물의 안정성을 기대하기 힘들고, 촉매 교체 비용이 높아지는 것으로 인해 설비의 운전비용이 상승할 것으로 판단된다.

본 연구 사업의 2차년도 연구에서 기존의 석유화학 공정에서 많이 사용하고 있는 Cracking 촉매를 적용해 보았다(2차년도 보고서 참조). 그 상용화 촉매의 의해 중유의 경유 전환율은 탁월한 편이나 촉매 피독이 빨리 일어나 페어망 열분해 중유 분해기로 활용하기에는 한계가 있는 것으로 드러났다. 따라서 보다 광범위하게 촉매를 모색 선정하는 것이 차후 과제에서 진행해야 할 것으로 판단된다.

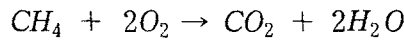
라. 응축설비(Condensing Facility)

응축설비는 1차와 2차가 있으며, 1차 응축설비는 중유 분해기에서 미처 분해시키지 못한 성분을 분리하기 위한 목적으로 설치하였으며, 응축 온도는 약 70℃로 중유 성분이 저온에서 응축되어 관을 폐쇄할 가능성이 있기 때문에 이를 방지하기 위해 상대적으로 높은 온도에서 응축시키며, 탄소수가 8이하의 오일성분은 기화된 상태로 존재하기 때문에 1차 응축설비에서 포집되지 않는다. 응축을 위해서는 80℃ 정도의 물을 응축기 주위를 통과하게 하여 응축설비 내부

온도를 70℃ 정도 유지할 수 있도록 되어 있다. 한편 2차 응축설비는 경유 성분과 가스 성분을 분리하기 위한 목적으로 설치하며, 약 4℃ 정도에서 경유 성분을 포집하게 되어 있다. 응축을 위해서는 Circulator를 사용하였다.

마. 연소설비(Combustion Facility)

연소설비는 메탄, 에탄 등의 가스 부산물을 연소시켜 열분해 장치 운전을 위한 에너지원으로 사용하는데 그 목적을 두고 있으며, 그 연소 반응은 다음과 같다.



위 연소식에서 알 수 있듯이 완전연소를 통해 메탄 등의 연료가스가 이산화탄소와 수증기로 전환된다. 이산화탄소와 수증기가 열분해로의 운반가스로 재투입하게 설계되어 있다. 일반적으로 산화반응은 직접 연소와 촉매 연소 방법이 있으며, 직접 연소는 가스 부산물과 LPG 등을 혼합 연소하는 고온 반응인 반면에 촉매 연소 방법은 촉매를 사용하여 반응 온도를 낮출 수 있다.

4. 열분해로 설계 · 제작

가. Pilot 열분해로의 설계 목표

Pilot 열분해로의 설계 목표는 크게 개념적 설계 목표와 구체적인 성능 목표로 구분할 수 있다. 개념적 설계 목표는 첫째, 폐어망의 연속적 정량 투입이 가능해야 하고, 둘째, 반고상 형태의 용융 중간생성물로 인한 반응기 내부의 막힘 현상을 방지하고, 셋째, 열전달 효율을 높일 수 있는데 주안점을 두었다.

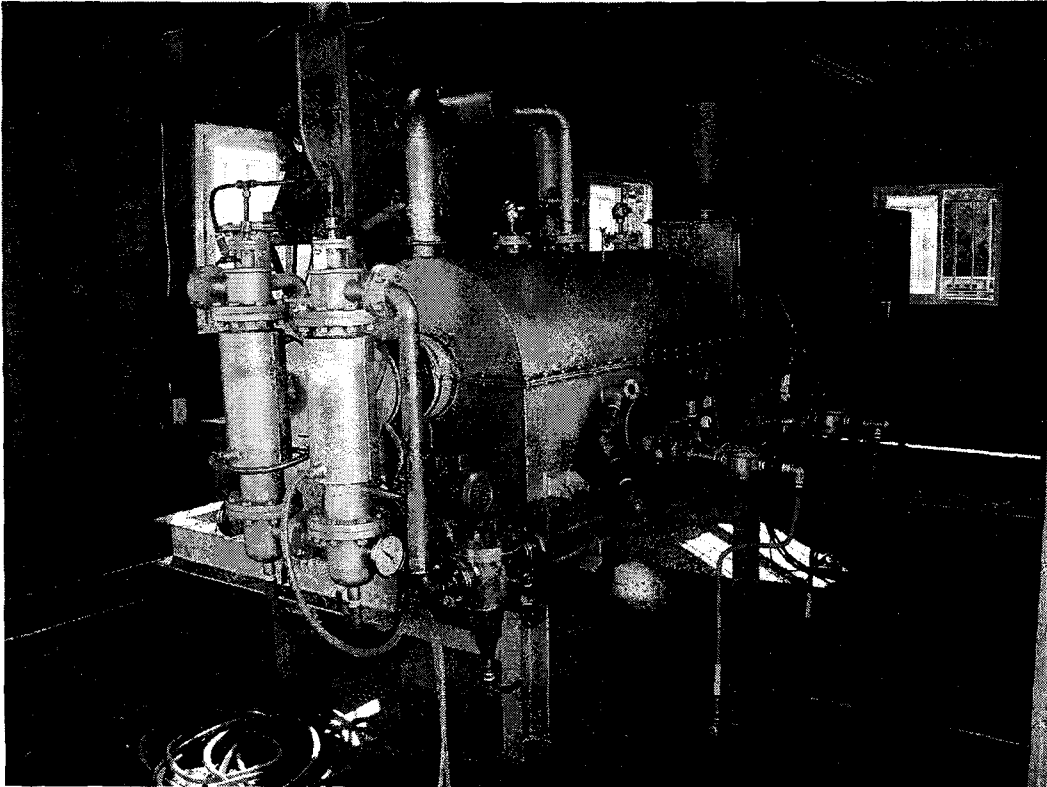
폐어망의 연속적 정량 투입을 위해서는 호퍼에서의 막힘 현상을 방지하고, 원활한 배출이 이루어질 수 있어야 한다. 또한 용융 단계에서 폐어망의 원활한 용융이 이루어져 다음 단계인 열분해로의 공급이 순조롭게 이루어져야 한다. 호퍼의 막힘 현상을 방지하고 열분해로의 원활한 배출을 위해서는 폐어망의 원형 그대로 투입을 지양하고, 절단 등의 공정을 거쳐야 한다. 용융 단계에서는 용융이 이루어질 수 있는 ~200℃를 유지하고 적절한 용융시간을 제시하는 것이 필요하다. 과도한 용융시간의 적용은 불필요한 에너지 공급에 따른 손실과 반응기의 크기가 과다 설계될 여지가 있다. 반면에 낮은 용융 시간은 후속 공정인 열분해의 부담을 높이고, 부산물의 질적 저하를 가져올 수 있다. 반고상 형태의 용융 중간생성물로 인한 반응기 내부 막힘 현상은 폐어망 등의 합성수지 열분해에서 나타나는 공통적인 문제이다. 즉 투입구에서는 폐어

망의 온도가 상온이고, 용융 구간에서는 200℃이다. 그러므로, 투입구와 용융구간 사이에는 반드시 반고상 형태의 용융 중간생성물이 존재하게 되며, 이로 인해 관 막힘 현상이 발생한다. 따라서 이러한 현상이 발생하지 않도록 장치를 고안하는 것이 필요하다. 한편 열전달 효율을 높이기 위해서는 새로운 개념의 열분해로를 개발하였다. 전술했듯이 유동상이 열전달 측면에서는 가장 유리하나, 폐기물 투입 조건 등의 변화에 따라 운전 조건이 민감하게 변하므로 운전하기가 까다롭다. 반면에 로타리 킬른과 Screw Extruder 반응기는 열전달 효율이 떨어지는 단점을 갖고 있다. 이러한 단점을 보완하고, 두 장치가 지니고 있는 장점을 접목시키기 위해 열분해로를 개발하였다. 구조는 Screw Extruder와 유사하나, Screw Extruder의 경우 반응기 외통이 고정되어 있어 교반의 효과가 떨어진다. 그러나 본 열분해로는 외통과 내부의 Screw Extruder가 동시에 회전할 수 있어 교반의 효과를 배가시켜 열전달 효율을 제고시켰다.

한편 열분해로는 처리물량이 200kg/일(10kg/hr)이고, 정량적인 목표는 오일 수율이 70%, 가스 수율은 20%이고, 좌의 수율은 나머지로 10%이다. 상업적 가치가 탁월한 오일의 수율을 높일 수 있는 것이 필요하고, 본 Pilot 열분해로의 오일 수율은 70% 이상을 최소한의 목표로 설정하고 있다.

나. Pilot 열분해 설비의 개요

Pilot 열분해 설비는 최근 설계 제작되어 한림대학교 구내에 설치되어 있는 상태이며, 설비는 <사진 3-6>에서 보는 것과 같고, 단위 공정에 대한 설명은 아래에서 보는 것과 같다.



<사진 3-6> Pilot 열분해 설비

(1) 호퍼

호퍼의 주요 설치 목적은 첫째, 폐어망의 순조로운 공급, 둘째 저장조와 외부를 차단하여 외부 공기의 유입 방지 기능을 꼽을 수 있다. 호퍼 설치시 주의해야 할 사항은 폐어망의 가교(Bridge) 현상없이 저장조에 원활하게 공급할 수 있고, 외부 공기의 유입을 방지하는 것이다. 습기가 높은 상태이기 때문에 뭉치는 현상이 자주 발생하고 그로 인해 가교현상이 일어날 가능성이 높다. 가교현상이 발생하게 되면 인력으로 제거하거나 기계식으로 제거해야 한다. 본 설비는 소규모이므로 인력에 의한 방법을 택했다. 따라서 상업화 Plant를 설계 제작하는 경우에는 가교현상이 일어날 가능성이 높은 곳에 감시장치 등을 설치할 계획이며, 유압실린더 등을 준비하여 원격제어로 가교현상을 제거한다. 한편 호퍼와 연결된 슈트부는 가능한 길이를 줄여 외부와의 기밀성을 높였으며, 길이는 호퍼의 용량을 고려하여 결정하였다.

(2) Screw Extruder

일반적으로 많이 사용하는 형태로서 폐어망의 투입을 원활하게 일정량 조절하기 위한 목적으로 설치되었으며, 투입과정에서 폐어망이 Slip 등의 현상으로 원활한 투입이 이루어지지 않는 것을 보완하기 위한 고려가 필요하다.

(3) 열분해로

열분해로는 로타리 킬른과 Screw Extruder가 혼합된 형식이며 주요 특징은 첫째, 간접가열 방식이고, 둘째, 건조, 열분해구간을 설정하여 폐어망의 급격한 온도 상승을 지양하고, 서서히 온도가 상승하도록 하여 양질 오일 부산물의 생성을 극대화하였다. 셋째, 운반기체로 이산화탄소를 사용하였고, 대안으로 가스 부산물의 사용을 검토하였다. 이는 일반적인 불활성기체를 사용하게 된다면 회석에 의해 가스 부산물의 발열량을 떨어뜨리기 때문에 유기성배기가스의 순환 이용을 검토하였다.

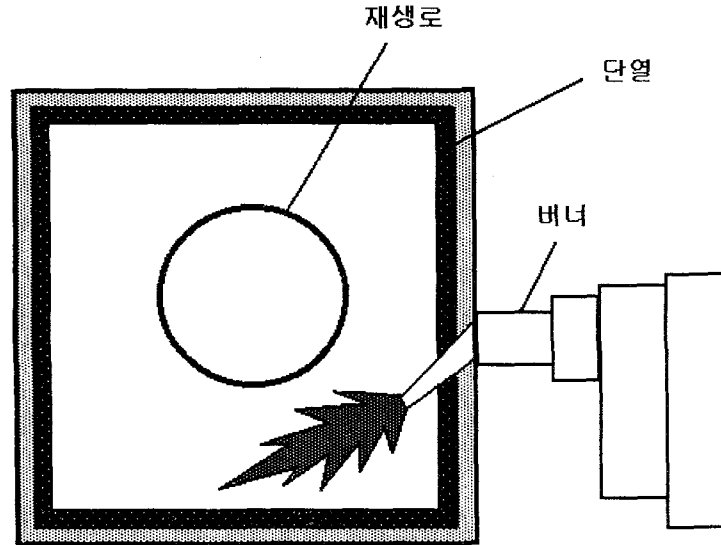
전술하였듯이 열분해로는 온도 구간을 둘로 나누어 전단부는 건조구간으로 200℃를 유지하게 하였고, 중앙부는 열분해구간으로 최대 600℃를 유지할 수 있도록 설계되어 있으며, 열분해 온도는 폐어망 종류와 특성에 따라 조절 가능하게 되어 있다.

(4) 건조구간

건조구간의 온도는 약 200℃로 설정하였고, 수분함량의 정도에 따라 로타리 킬른의 구배와 킬른과 Screw Extruder 회전수를 조절하여 체류시간을 20~50분으로 조절이 가능하게 설계하였다. 한편 온도는 열전도대(Thermocouple k type)로 자동 측정하여 온도가 10℃ 안팎으로 차이가 생기면 버너가 자동으로 ON/OFF 되도록 설계되어 있다.

(5) 1번 버너

1번 버너는 건조구간을 가열하기 위해 설치된 것으로 LPG를 연료로 사용하는 가스버너로서 간접가열방식이면서도 <그림 3-35>에서 보는 것처럼 열부식을 줄이기 위해 로의 외피에 직접 화염이 닿지 않고 외부의 단열부분에 화염을 접촉시켜 내부 전체가 가열되어 간접적으로 열분해를 가열시키는 형태이다.



<그림 3-36> 버너의 가열 형태

(6) 열분해구간

열분해구간의 온도는 700℃까지 가열이 가능하도록 설계되어 있으며, 온도 조절은 ±10℃에서 이루어지고 있다. 열분해구간의 체류시간은 5~20분으로 조절이 가능하며, 폐어망의 종류와 양에 따라 체류시간을 결정한다.

(7) 2번 버너

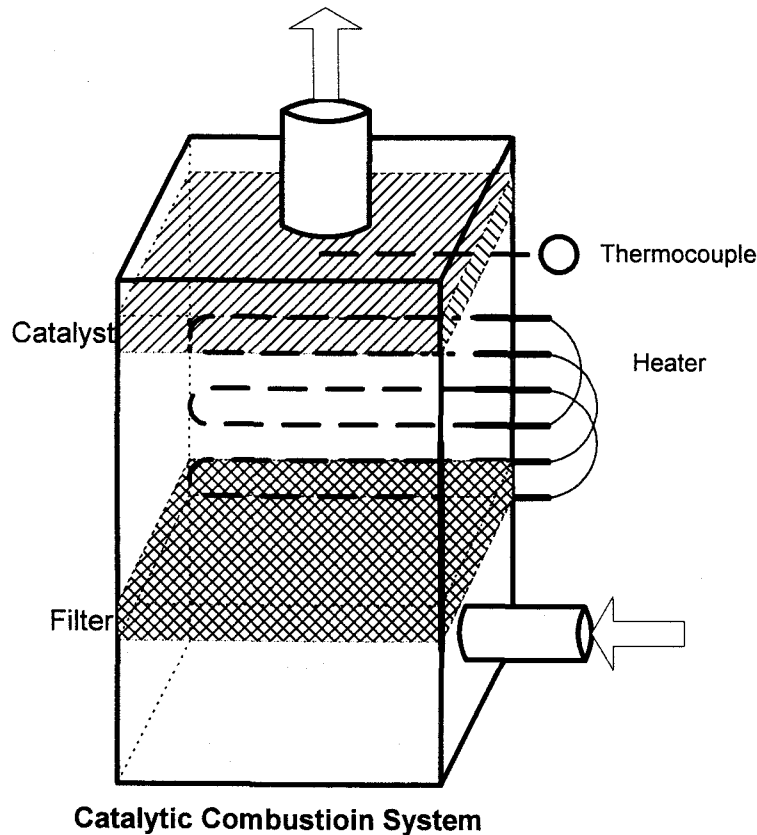
기능과 사양 면에 있어 1번 버너와 동일하고, 단지 열분해로를 고온에서 유지하기 위해 버너의 사용 시간이 길며 운전 도중에는 거의 작동되고 있다. 한편 열분해로의 열부식을 방지하기 위해 1번 버너와 마찬가지로 간접 접촉 화염방식을 택했다.

(8) 응축설비

열분해되면서 발생하는 고온 가스를 응축시켜 오일과 NCG(Non-condensing Gas)로 분리하는 장치로서 본 열분해 설비에서는 두 개의 연속적 응축설비가 설치되어 있다. 상온에서 응축할 수 있도록 설계되어 있으나, 일부 오일이 미처 응축되지 못하는 현상이 관찰되어 이 단 응축설비를 설치 운전하고 있다.

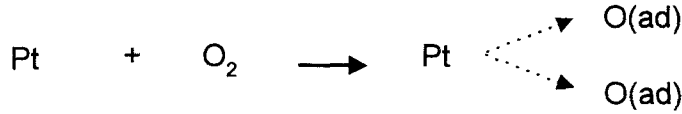
(9) 촉매 산화장치

촉매 산화장치의 목적은 열분해시 배출되는 유기성배기가스를 산화 분해시켜 CO₂를 생성시키는 것으로 이처럼 생성된 CO₂ 가스는 다시 열분해로에 투입하여 운반기체로 활용하고자 한다. 백금 촉매를 사용하고 있으며, 유입 온도는 200℃ 이상을 유지하는 것이 바람직하며, 촉매반응기 내부의 온도는 250~300℃를 항상 유지하여야 하며, 촉매 반응 후에 온도는 250℃이하로 떨어진다.



<그림 3-37> 촉매산화장치

<그림 3-37>는 열분해 후단에 부착된 촉매산화장치로서, 폐어망 열분해시 열분해로에서 배출되는 가스를 통과시켜 이산화탄소로 전환시키는 장치이다. 배출가스는 대부분 C_mH_n계열에 VOC가스로서 촉매산화장치를 통과하면 수증기와 이산화탄소로 전환되어진다. 촉매는 촉매자신이 변화하지 않고, 화학반응을 촉진하게 하는 것이다. 기상의 산화반응 현상은 공기중의 산소분자가 촉매금속의 표면에 화학 흡착되어 촉매금속의 전자가 산소와 상당히 약하게 공유 결합한, 이른바 산소원자가 활성화된 상태가 된다.

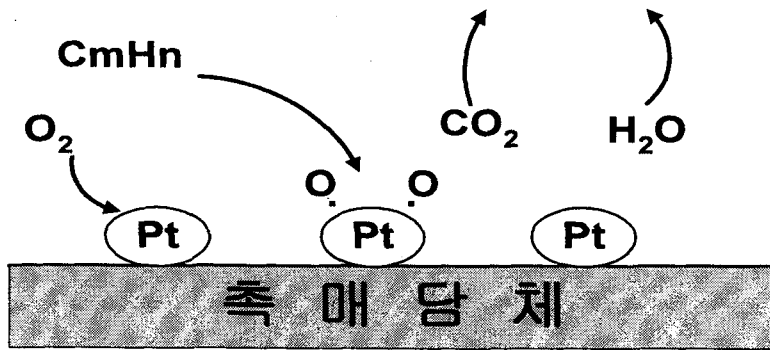


탄화수소 등의 가연분자가 들어가면 촉매금속에 화학흡착된 이 활성 전자를 보유한 산소와 반응하고 탄산가스와 수증기로 완전 산화되어 촉매의 표면부터 다시 한번 탈착한다. 즉 산소분자와 연소성분이 촉매의 표면으로 『 확산 → 흡착 → 표면반응 탈착 』의 현상을 일으키고, 이것을 급속히 되풀이하는 원리이다.

하니컴 형태의 백금촉매의 경우, 백금은 20Å전후의 하니컴 표면상에 분포하고 있다. 또 백금의 담지량은 표준촉매로 리터당 2g정도이다.



이것을 도식으로 표현하면 <그림 3-38>이 된다.



<그림 3-38> 고체 촉매의 표면에서의 산화반응현상

촉매금속에는 귀금속계, 비금속계, 각종 금속등이 있지만, 일반적으로 산업용의 탈취목적에 사용되는 촉매는 귀금속계가 많다. 통상 백금 및 팔라듐이 사용되고 있으나, 촉매의 활성 등 종합적인 성능의 안정성면에서 특히 백금이 가장 넓게 쓰이고 있다. 촉매금속으로서는 산화반응 온도가 낮고, 동시에 반응속도가 빠른 금속이 좋다. 촉매금속으로서는 산화반응온도가 낮고 동시에 반응속도가 빠른 금속이 좋다. 대표적인 가연성분에 대하여 각종 금속활성의 서열을 <표 3-32>에 표시하였다.

<표 3-32> 각종 가스 성분에 대한 활성금속의 산화 활성 서열

메탄	Pd>Pt>Co>Cr>Mn>Cu>Ce>Fe>V>Ni>Mo>Ti
프로판	Pt>Co>Cr>Pd, Mn>Cu>Ni>Fe>Ce, Th
프로필렌	Pt>Pd>Ag>Co>Cu>Mn>Cr>Cd>V, Fe, Ni>Ce>Al>Th
수소	Pd>Pt>Ru>Ag>Co>Au>Ni>Cu>Mn>Fe>Cr>V
CO	Pt, Pd, Mn>Co>Cd>Ag>Cu>Ni>Sn>Zn>Ti>Fe

또한 각각의 형상(하니컴 형태, 펠렛 형태 및 metal form 형태, 섬유상 등)들 마다 고유의 촉매특성을 갖고 있고, 대상 처리가스의 조성 및 성질을 충분히 고려하여 선정하는 것이 중요하다. 일반적으로 SV값을 크게 잡을 수 있는 것, 압력손실이 작은 것, 세공 막힘이 없는 것, 수명이 긴 것 등을 기준으로 선정한다.

촉매에 의한 연소반응은 200~400℃ 전후의 저온에서 완전연소가 가능하기 때문에 직접연소에 필요한 600~800℃와 비교하면 대폭적인 에너지 절약이 가능하다. 또한 전환된 수증기와 이산화탄소는 수분제거장치를 통과한 후 이산화탄소만 열분해로 재순환되어 반응가스로서 사용되어지고 저온에 의한 촉매와의 접촉산화를 함으로써 고온 연소시 발생할 수 있는 질소산화물(Thermal NOx) 등의 2차 공해 물질 생성도 배제할 수 있는 배기가스 처리로써의 효율도 좋은 장치이다. 하지만 이러한 장점 외에 촉매에는 촉매독물질이 존재하기 때문에 가스성분의 사전조사를 충분히 하는 것이 필요하다.

5. 열분해로 운전

가. 체류시간의 결정

본 열분해로의 체류시간은 로의 직경과 길이, 회전수, 구배 등에 의해서 좌우되며, 폐어망이 열분해되기 위해 충분한 체류시간을 유지할 수 있어야 한다. 체류시간은 투입장치에 의해 폐어망이 로내부로 투입되어 건조, 열분해, 냉각과정을 거쳐 배출될 때까지의 시간을 나타낸다.

체류시간을 결정하는 중요한 목적은 첫째, 완벽한 폐어망 열분해가 이루어지도록 하고, 둘째, 폐어망 열분해 과정에서의 에너지 손실을 최대한 줄이는데 있다. 문헌을 살펴보면 여러 가지 변수를 사용하여 체류시간을 예측할 수 있었다. 이러한 체류시간을 예측할 수 있는 여러 가지 식을 아래에서 살펴보았다.

$$(1) t_c = 1315.2 \frac{H^{0.24}}{\theta^{1.02} N^{0.88} F^{0.072}} \quad (\text{Sai etc.}) \quad (3-86)$$

여기서 F = 고형물의 투입속도(kg/hr)
 θ = 회전로의 기울기(°)
 N = 회전속도(rpm)
 H = 반응로 내부에서 고형물층의 높이(m)

$$(2) \theta = 0.19L/NDS \text{ (U.S. Bur. Mines Tech. Pap. 384, 1927)} \quad (3-87)$$

여기서 θ = 체류시간 (min)
 L = 반응로의 직경 (ft)
 N = 반응로의 회전수 (r/min)
 S = 반응로의 경사 (ft/ft)
 D = 반응로의 내부직경 (ft)

$$(3) \theta = \frac{0.23L}{SN^{0.9}} \pm 0.6 \frac{BLG}{F} \text{ (Friedman and Marshall)} \quad (3-88)$$

$$B = 5(D_p)^{-0.5}$$

여기서 θ = 체류시간 (min)
 B = 투입되는 물질의 특정상수
 D_p = 투입되는 입자의 평균크기 (μm)
 F = 투입되는 양
 [lb dry material/(h · ft² of dryer cross section)]

S = 반응로의 경사 (ft/ft)

N = 반응로의 회전수 (r/min)

L = 반응로의 길이(ft)

G = 공기의 속도 (lb/h · ft²)

(air-mass velocities in rotary dryers usually range from 0.5~
 5.0kg/(s · m²))

D = 반응로의 내부직경 (ft)

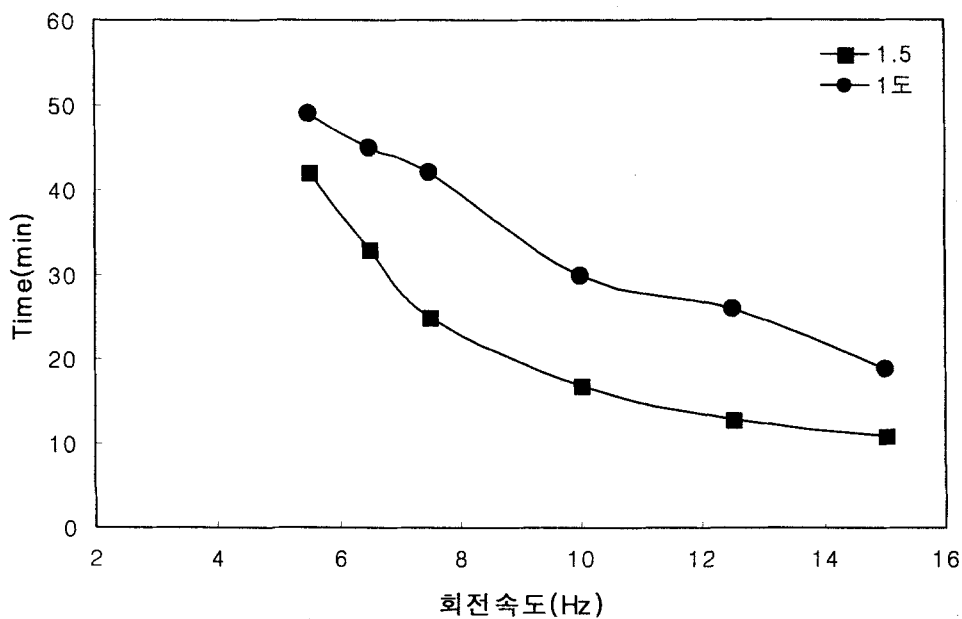
$$(4) t_s = \frac{1.77 \times L \times \sqrt{\theta} \times F}{S \times D \times n} \quad (3-89)$$

여기서 t_s = 고체물질의 체류시간(min)

- L = 반응로의 길이(m)
- θ = 반응로 내부의 폐기물 안식각($^{\circ}$)
- F = 구조상수(baffle 등의 유무)
- S = 반응로의 경사($^{\circ}$)
- D = 반응로의 내부직경(m)
- n = 반응로의 회전수(min^{-1})

그러나 위 식은 본 열분해로를 설계할 때 폐기물이 갖는 열분해 속도가 정확하게 고려되어 있지 않으므로 열분해속도 등의 고려가 앞으로 연구개발 되어야 한다. 또한, 이러한 문헌의 체류시간 예측은 실험실에서 가능하게끔 되어 있어 본 열분해로에서는 맞지 않는 것으로 나타나 본 연구에서는 열분해로에 어망을 투입하여 직접 체류시간을 측정하였다. 특히 체류시간 측정시 관찰자의 주관에 따라 어느 정도 체류시간의 오차가 생길 수 있다는 것을 밝혀둔다.

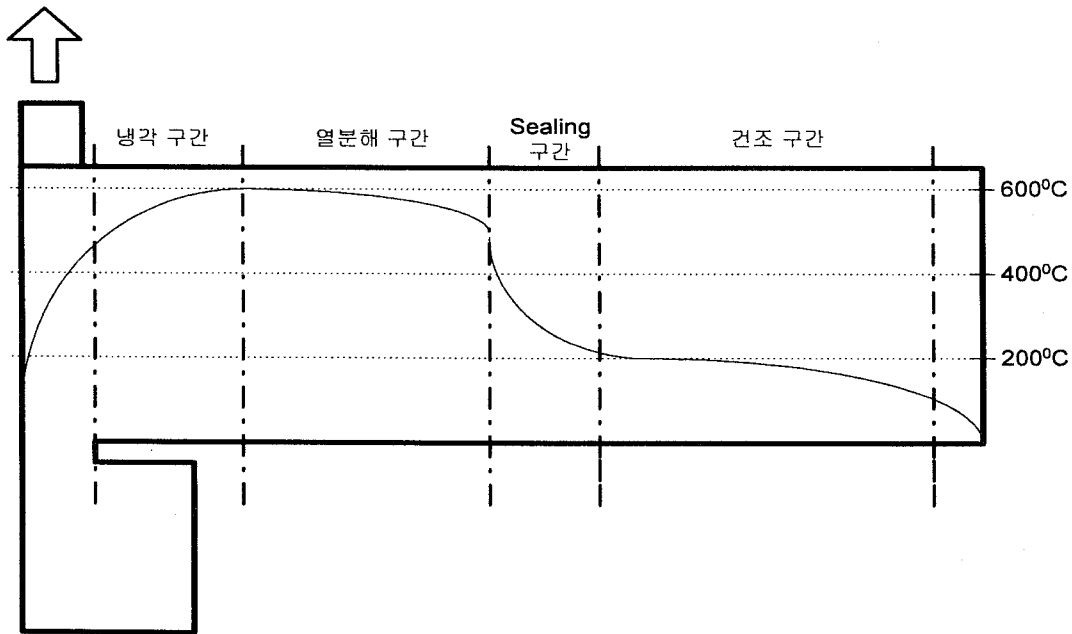
<그림 3-39>에서 보는 바와 같이 회전수가 빨라질수록 PP 순수수지의 배출속도는 반비례로 증가하는 추세를 보였다. 특히 열분해로의 각도가 1° , 4Hz(0.6RPM)이하에서는 1시간이상의 체류시간을 나타내었고 1.5° , 20Hz(2.2RPM)이상에서는 10분 이하로 나타났다. 이전의 연구에서 폐어망의 최적의 열분해시간이 약 10분 정도에서 반응이 완료되는 것으로 보고되고 있다. 그러나, 실제에서는 열전달 등의 문제로 10분보다는 훨씬 긴 시간 동안 반응시켜야 하고, 본 연구에서는 체류시간을 20~30분으로 설정하여 로타리 킬른의 회전속도와 각도를 조절하여 체류시간을 결정하였다.



<그림 3-39> 각도와 회전속도에 따른 체류시간

나. 열분해로 내부의 온도 분포

<그림 3-40>는 열분해로 각 부위에서 TC를 이용하여 온도를 측정된 결과를 토대로 예상 작성한 내부 온도 분포를 나타낸 것이다. 각 구간별로 열원인 버너가 독립적으로 장착되어 있으므로 각 구간에서 온도는 설정온도와 유사하게 유지 될 것으로 보인다. 후미에서는 온도가 상승하는 경향을 나타내며 Sealing 구간은 자연스러운 온도 상승이 일어나는 구간이므로 온도 경향은 열분해 구간의 영향을 받게 된다. 열분해 구간은 건조구간보다 고온이므로 온도 분포가 일정하게 유지될 수 있으나, 배출구 쪽에서 위와 아래 방향으로 열분해 가스와 촉가 배출되므로 온도가 하강하는 현상을 나타낸다.



<그림 3-40> Pilot 열분해로 예상 온도 분포

<그림 3-39>의 정확한 온도분포를 알아보기 위하여 아래의 식을 적용하여 모델링을 할 계획이다. 전체 식은 에너지 방정식과 유체의 흐름을 나타내는 Navier-Stokes식으로 구성되며 압력장을 계산하기 위하여 Simple 법이 이용된다. 좌표계는 원통형 좌표로 하고 계산을 위하여 사용할 수치해석 방법은 유한차분법 중 ADI법의 개량형인 ADPC(Alternating Direction Predicted Correction)법이다.

(1) 에너지 방정식

에너지 방정식은 좌변의 대류항과 우변의 전도항으로 구성되며 r 과 z 의 2차 편미분 방정식의 형태를 가진다. 기체의 흐름에 의해 온도 분포가 변화되므로 r 방향과 z 방향의 기체 유속을 결정하여 에너지 식에 대입하게 된다.

$$D(\rho_g T; \rho_{eg}) = \Delta(T; k) \quad (3-90)$$

(2) 운동량 방정식

각 위치에서의 속도를 구하기 위하여 Navier-Stokes 식을 적용하며, 초기 Re수를 결정하여 시간에 따른 속도의 변화를 도출할 수 있다. 속도를 구하기 위하여 우선적으로 압력을 예측한 뒤 운동량 방정식에서 속도장을 구한 후 여기서 구한 속도를 다시 압력 방정식에 대입하여 새로운 압력을 구하여 속도를 결정하게 된다.

(가) r 방향 운동량 방정식

$$D(\rho_g V_r; Re) = Re \left[(\rho)_r - \frac{P}{J} \right] + (V_r; \mu_g) - \frac{4}{3} \left(\frac{\mu_g V_r}{rJ} \right) + \frac{1}{3} \left[\mu_g \left(\frac{JV_r}{r} \right)_r \right]_r + \frac{1}{3} \quad (3-91)$$

(나) z 방향 운동량 방정식

$$D(\rho_g V_z; Re) = Re(\rho)_z + \Delta(V_z; \mu_g) + \frac{1}{3} \left[\mu_g \left(\frac{JV_z}{r} \right)_{z,r} \right] + \frac{1}{3} \left[\mu_g \left(\frac{JV_z}{r} \right)_{z,z} \right]_z \quad (3-92)$$

(3) 내부 압력장의 계산

$$Re^2 \Delta(\delta P; 1) - \frac{r}{J \Delta \tau} \frac{M}{RT} \delta P = D(\rho; Re)^* \quad (3-93)$$

D는 convective operator로서

$$D(\Phi; N) = \frac{\delta}{\delta t} \left(\frac{r\Phi}{J} \right) + \frac{\delta}{\delta \xi} \left[\frac{r\Phi}{J} \left(\frac{\delta \xi}{\delta t} + N_{V_r} \frac{\delta \xi}{\delta r} + N_{V_z} \frac{\delta \eta}{\delta z} \right) \right] + \frac{\delta}{\delta \eta} \left[\frac{r\Phi}{J} \left(\frac{\delta \eta}{\delta t} + N_{V_r} \frac{\delta \eta}{\delta r} + N_{V_z} \frac{\delta \eta}{\delta z} \right) \right] \quad (3-94)$$

이 되고, Δ 는 diffusion operator로서

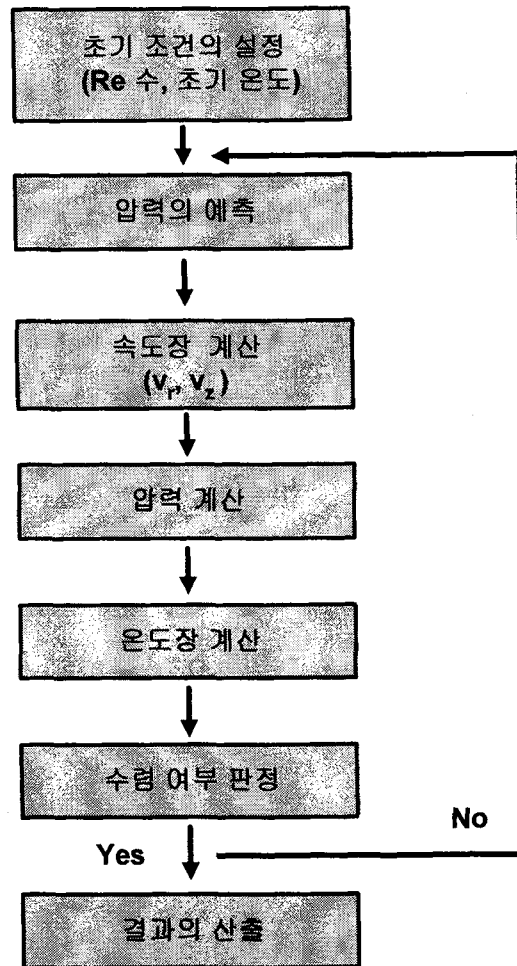
$$\Delta(\Phi; A) = \frac{\delta}{\delta \xi} \left[\frac{rA}{J} \left\{ \frac{\delta \Phi}{\delta \xi} \left(\frac{\delta \xi}{\delta r} \frac{\delta \xi}{\delta r} + \frac{\delta \xi}{\delta z} \frac{\delta \xi}{\delta z} \right) + \frac{\delta \Phi}{\delta \eta} \left(\frac{\delta \xi}{\delta r} \frac{\delta \eta}{\delta r} + \frac{\delta \xi}{\delta z} \frac{\delta \eta}{\delta z} \right) \right\} \right] + \frac{\delta}{\delta \eta} \left[\frac{rA}{J} \left\{ \frac{\delta \Phi}{\delta \eta} \left(\frac{\delta \eta}{\delta r} \frac{\delta \eta}{\delta r} + \frac{\delta \eta}{\delta z} \frac{\delta \eta}{\delta z} \right) + \frac{\delta \Phi}{\delta \xi} \left(\frac{\delta \xi}{\delta r} \frac{\delta \eta}{\delta r} + \frac{\delta \xi}{\delta z} \frac{\delta \eta}{\delta z} \right) \right\} \right] \quad (3-95)$$

이 되며, r 방향과 z 방향의 gradient는 각각 다음과 같이 나타낸다.

$$(\Phi)_r = \frac{\delta}{\delta\xi} \left(\frac{r\Phi}{J} \frac{\delta\xi}{\delta r} \right) + \frac{\delta}{\delta\eta} \left(\frac{r\Phi}{J} \frac{\delta\eta}{\delta r} \right) \quad (3-96)$$

$$(\Phi)_z = \frac{\delta}{\delta\xi} \left(\frac{r\Phi}{J} \frac{\delta\xi}{\delta z} \right) + \frac{\delta}{\delta\eta} \left(\frac{r\Phi}{J} \frac{\delta\eta}{\delta z} \right) \quad (3-97)$$

(4) 계산 알고리즘



<그림 3-41> 열분해로 내부 온도분포 계산 알고리즘

다. 열분해로 성능 평가

본 단계에서는 열분해로의 성능을 평가하는 단계로서 설비의 기계적인 문제점을 주로 파악하는데 그 목적을 두고 있다. 테스트를 위해서는 로프의 주요 성분인 PP 순수수지를 사용하였다.

(1) Cold-bed test

Cold-bed test란 열을 가하지 않은 상태에서 장치의 기계적인 부분이 원활히 작동하는가와 운반기체의 유동현상 등을 고찰하기 위한 것이 그 목적이다. 특히 Cold-bed test를 통하여 처리물량을 결정할 수 있다. 입자 형태의 PP 순수수지를 투입하는 과정에서는 문제가 없었고, 회전속도와 로타리 킬른의 각도에 따른 체류시간은 <그림 3-38>에서 이미 보고되었기에 여기서는 생략한다. 그러나 어망을 분쇄 투입하여 보았을 때는 심각한 문제가 발생하였다. 파쇄된 어망이 마치 실처럼 가늘어서 로타리 킬른 벽과 스크류 피터에 점착되어 전혀 이동하지 않는 현상이 발생하였다. 그러므로, 현재 로타리 킬른 형태의 반응기로는 투입을 위한 폐어망이 일정한 입자 크기가 되지 않고서는 열분해하기 곤란하다는 결론에 도달하였다. 그러므로, 폐어망을 열분해하기 위해서는 폐어망을 일정한 크기 이상의 입자로 성형하는 전처리 단계를 거친 다음 투입해야 할 것으로 판단된다. 최소한의 입자 크기는 5 mm 이상이 되어야 한다.

(2) Hot-bed test

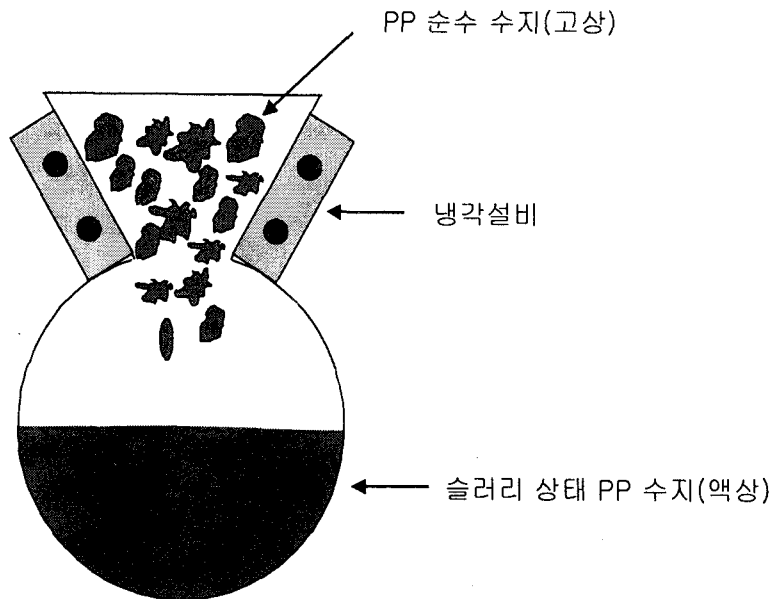
PP 순수수지를 투입하여 반응 온도를 전단부에서는 300℃, 열분해 본 반응 구간에서는 500℃를 유지하여 반응시켰다. PP가 투입되어 용융되고, 열분해 본 반응 구간으로 이송되어야 하나, PP 입자들이 용융되는 구간에서 온도 구배가 형성되고, 아래 부분은 PP 용융 슬러리, 최상단부는 PP 순수수지가 존재한다. 그 중간은 용융 중간부산물 존재하는데 용융과정에서 큰 덩어리 형태의 용융 중간산물이 형성되는 것이 관찰되었다. 큰 덩어리의 중간산물이 투입 부분의 막힘 현상을 초래하고, 전체 시스템의 압력 증가를 초래하여 시스템 운전을 중단하였다. 그러므로, 투입부와 용융 구간을 보완할 필요성이 대두되었다.

문제의 원인에 대한 분석은 다음과 같다. 용융되는 구간은 온도가 250~300℃, 시료 투입부분은 25℃의 상온이다. 따라서 시료 투입부와 용융부 사이에는 25~300℃의 온도 구배가 형성된다. 특히 100~200℃ 구간에서 입자들이 녹기 시작하여 반슬러리 형태의 큰 덩어리가 형성된다. 이 반슬러리 형태의 큰 덩어리 물질이 막힘 현상을 초래하여 시료의 이송을 방해하는 것으로 드러났다.

문제에 대한 해결 방향은 반슬러리 형태가 형성되지 않도록 하는 것이다. 이를 위해서는 폐어망 열분해를 위해서는 100~200℃의 온도 구간이 형성되지 않도록 유의해야 한다. 그러므로, 이러한 온도 구간이 형성되지 않기 위해서는 다음과 같이 두 가지 안을 제시할 수 있다.

- ▶ 투입 부분과 용융구간 사이에 냉각기를 설치하여 온도가 100℃ 이상을 넘지 않도록 한다. 이 방법은 온도를 낮추는데는 효과적이고 반 슬러리 형태의 형성을 막을 수 있으나, 설비가

커질수록 설치하는데 기계적인 문제점과 냉각에 따른 비용 상승이 우려된다. 따라서 대형설비에서의 적용은 어려울 것으로 판단된다. 실험실 규모로써 성능을 테스트하고 이렇게 함으로써 어망의 반슬러리 형성을 방지하는 것을 확인함은 의미가 있다. 요번 연구에서 간단한 실험을 통해 그 가능성을 점검해 보았다. 즉 실험 장치의 구성은 다음과 같다. 냉각설비의 상단부 온도는 15℃를 유지하고 있으나, 하단부는 ~80℃를 유지할 수 있었다. 그러므로, 반슬러리 상태 PP 수지의 생성이 방지되었고, 냉각설비 설치로 호퍼 부분에서의 온도 상승을 막을 수 있었다. 그러나, 전술했듯이 냉각설비의 설치 운영에 따른 비용 상승으로 바람직하지 못하다. 용융시키기 위해서 에너지를 공급해야 되나, 이 에너지로 인한 문제점이 발생하는 부분이 생기고 이를 없애기 위해 냉각설비의 도입은 효율성의 문제점을 드러낸다고 사료된다.



- ▶ 장치를 새로이 고안하여 반슬러리 상태의 출현을 방지하고자 한다. 장치의 개념은 호퍼에서 시료가 투입되어 이송관 밑에 모이고, Pusher가 일정한 주기로 밀어주면서 반응기로 투입하게 된다. 이송관의 길이를 적정하게 설정하여 냉각이 이루어져 100℃ 이하의 온도를 유지할 수 있도록 한다. 이 장치는 현재 특허도 고려 중에 있으며, 모형을 제작하여 곧 테스트할 예정이다.

7절. 결론 및 제언

1. 결론

가. 폐어망의 기초 조사

(1) 폐어망 물리적 성상

인양된 폐어망을 성상별로 분리하였으며, 가연성분인 합성수지계열의 어망류가 전체 중량의 89%(PP 페로프:45%, PE 폐어망:23%, Nylon 폐어망:21%), 금속추가 7.8%, 흙, 돌등의 불연성분이 3.2%, 부표가 0.5%로 구성되어 있다. 즉 폐어망의 90% 이상이 가연성분으로 구성되어 있다고 해도 무리가 없다.

(2) 폐어망 잔류 금속 성분

폐어망에 상당량의 해수 성분이 잔류할 것으로 기대되었다. 특히 해수 중의 염소 성분은 열처리 과정에서 HCl로 전환될 수 있어 대기오염물질의 발생이 우려되었다. 폐어망에 잔류하는 금속성분은 용출실험을 통해 결정하였으며, 염소(Cl)는 폐어망 1g당 ~0.1mg이 함유되어 있고, Na, K, Ca, Mg 등의 해수 주요 성분도 1% 미만으로 나타났다. 따라서 어망처럼 합성수지제품은 금속이온을 흡착 보유하는 능력이 떨어지는 것으로 추정되며, 폐어망에 잔류하는 염소성분이 적기 때문에 열분해 과정에서 HCl이 발생할 가능성이 낮은 것으로 나타났다.

(3) 폐어망의 물리·화학적 특성

겉보기 밀도는 ~200 kg/m³으로 물의 약 1/5 수준이다. 부유해야되는 어망 특성에 비추어 볼 때 밀도는 이처럼 낮을 수밖에 없다. 삼성분 분석 결과 95% 이상이 가연분으로 이루어져 있다. 가연성분 폐어망의 원소분석결과 탄소(C)가 79.5%, 수소(H) 13.8%, 산소(O) 3.9%, 질소(N) 2.8%, 황(S) 0%, 염소(Cl) 0%로써 탄소와 수소함량이 높아 폐어망은 열분해하기에 적합하고, C/H 비도 5.8로 수소함량이 높아 열분해 부산물의 안정성도 뛰어날 것으로 판단된다. 가연성분 폐어망의 발열량은 10,257kcal/kg으로 고급 석탄 수준이다. PP 폐어망은 11,753 kcal/kg, PE 폐어망은 10,151 kcal/kg인 반면에 NY 폐어망은 7,136 kcal/kg으로 가장 낮다.

나. 폐어망 열분해 동역학

질소 및 이산화탄소 분위기에서 폐어망 종류별 동역학변수값은 아래에서 보는 것과 같이 활성화에너지와 전지수인자값이 높아 반응속도가 상당히 빠르며, 반응온도에 따라 반응속도가 민감하게 변한다. 또한 반응차수가 1보다 조금 높은 것으로 미루어 폐어망 열분해 반응은 1차 반응으로 간주해도 무방하다고 판단된다.

동역학변수	질소 분위기			이산화탄소 분위기		
	PP 페어망	PE 페어망	Nylon 페어망	PP 페어망	PE 페어망	Nylon 페어망
활성화에너지(kJ/mol)	338.8	381.6	278.6	291.2	399.3	251.1
ln A (A:min ⁻¹)	54.11	60.03	45.47	47.19	63.36	41.62
반응차수	1.12	1.15	1.11	1.09	1.12	1.28

열분해 반응시간은 위에서 결정한 동역학변수값을 이용하여 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\tau_i = \frac{[0.0001^{1-n_i} - 1]}{(n_i - 1) A_i \cdot \exp(-E_i/RT)}$$

열분해 시간은 반응 온도에 따라 판이한 양상을 보이며, 300^oC에서는 거의 반응이 진행되지 않을 정도로 열분해 시간이 며칠 단위로 긴 반면에 600^oC에서는 1초 이내로 반응이 종료된다. 열분해 시간 결과에 의하면 450~500^oC의 반응 온도가 에너지 투입량, 오일 생성 측면에서 가장 적합한 것으로 추정된다.

다. 페어망 열분해 부산물의 특성 분석

(1) 열분해 부산물의 수득율

가연성 페어망을 질소 분위기에서 열분해하는 경우 투입 페어망의 중량을 대비하여 오일, 가스, 최 부산물의 수득율은 각각 70.5, 27.3, 2.2%이고, 반면에 이산화탄소 분위기에서는 오일, 가스, 최 부산물의 수득율은 각각 67.5, 30.3, 2.2%로 질소 및 이산화탄소 분위기 모두 오일 부산물의 생성율이 70% 정도로 상당히 높고 최의 발생량은 미미한 것을 알 수 있다. 이산화탄소 분위기에서 오일 수득율이 다소 떨어지는 반면에 가스 수득율이 그만큼 증가되는 것으로 미루어 600^oC 이하의 반응에서도 이산화탄소 가스화 반응이 미미하나마 일어나는 것으로 추정되며, 가스화 반응으로 가스 부산물의 발열량이 질소 분위기 보다 다소 높아졌다.

(2) 열분해 오일 부산물의 특성 분석

오일 부산물의 특성은 원소분석, 점도, 발열량으로 평가하였으며, 원소분석 결과 탄소(C), 수소(H), 산소(O), 질소(N), 황(S), 염소(Cl) 성분이 각각 80.0, 13.5, 3.3, 3.2, 0.0, 0.0%이다. 탄소와 수소 함량이 전체의 93.5%를 차지하는 반면 질소 성분이 3.2%, 황과 염소성분은 검출되지 않았다. 오일 부산물은 휘발유와 유사한 탄소, 수소함량을 보유하고 있으며, 황과 염소성분이 측정되지 않을 정도로 낮으므로 SO_x와 HCl은 거의 발생되지 않을 것으로 추정된다. 반면에 질

소성분이 검출되는 것으로 미루어 폐어망 열분해 오일을 연료로 사용하는 경우 NO_x가 발생될 것으로 예상된다.

오일 부산물의 점도는 중유 수준으로 휘발유, 경유, 등유보다는 높은 것으로 나타났으며, 이처럼 점도가 높은 것은 에너지 투입량이 충분하지 못하여 폐어망의 C-C 결합 사슬을 저분자 물질로 분해하지 못한 것으로 판단된다. 반응온도를 높여 에너지 투입량을 증가시키면 점도가 낮은 양질의 오일 부산물이 생성될 수 있으나, 에너지 투입이 과다할 수 있기 때문에 반응온도를 높이기보다는 석유화학공정에서 많이 사용하고 있는 Cracking 촉매로 열분해 가스를 저분자 화합물로 전환시키는 것이 보다 경제적인 것으로 추정된다.

질소 분위기 열분해에서 생성된 오일 부산물의 발열량은 10,365 kcal/kg, 이산화탄소 분위기 열분해 경우에는 10,315 kcal/kg으로 상업화 오일인 휘발유, 경유, 등유(10,000~11,500 kcal/kg) 수준으로 상당히 높은 편이다. Nylon 폐어망의 경우는 발열량이 75,000 kcal/kg 수준으로 PP, PE 보다 4,000 kcal/kg 정도 낮으며, Nylon 폐어망이 없다면 오일 부산물의 발열량은 ~11,000 kcal/kg 이상으로 고급 휘발유 수준이다.

(3) 열분해 가스 부산물의 특성 분석

가스 부산물의 발열량은 13,668 kcal/Nm³로 LPG 수준에 가까운 고질가스이다. 그러나 일반적으로 질소 또는 이산화탄소를 운반기체로 활용하는 경우 운반기체에 의한 희석 효과에 의해 발열량이 크게 떨어질 것으로 판단된다. 그러므로 질소 또는 이산화탄소 등의 운반기체 사용을 최소화하는 것이 가스 부산물의 연료로서의 가치를 높은 수준으로 유지할 수 있다고 판단된다.

(4) 열분해 촉 부산물의 특성 분석

촉 부산물은 발생량 자체가 2.0% 정도밖에 안되기 때문에 부산물 활용 차원에서는 중요하지 않으며, 발열량도 PP, PE, Nylon 폐어망의 경우 각각 1,381, 1,097, 4,662 kcal/kg으로 상당히 낮아 연료로서의 활용도는 떨어진다. 그러나 SEM 측정 결과 기공이 잘 발달되어 있는 것으로 미루어 가스화 공정을 거치게 되면 흡착제로 활용할 수 있다고 기대된다.

라. 폐어망 열분해 기작 규명

(1) PP 폐어망

PP의 열분해 반응 기작은 외부에서 에너지가 공급되면서 PP 결합구조에서 불안정한 부분이 β-Scission 반응에 의해 최초로 끊어져 라디칼을 생성시키고, 그 라디칼이 첫째, 수소 첨가반응(Hydrogen Addition Reaction), 둘째, 수소 제거반응(Hydrogen Abstraction Reaction), 셋째, 라디칼 재조합 반응(Radical Rearrangement), 넷째, 분자내(Intramolecular) 반응을 거쳐 안정화된다.

수소 첨가반응에 의해서는 n-Alkane이 생성되고, 수소 제거반응에 의해서는 1-Alkene 또는

2-Alkene이 생성된다. 한편 반응 특성상 안정도가 높아 주 반응이 될 가능성이 높은 라디칼 재조합 반응은 최초 생성된 라디칼에서 수소가 떨어져 나가면서 반응성이 탁월한 중간체 라디칼이 생성되고, 그 중간체 라디칼이 분자내 반응을 통해 1-Alkene 또는 2-Alkene이 생성될 것으로 추정된다. 마지막으로 β -Scission에 의해 생성된 라디칼이 분자내 반응을 통해 Alkane과 1-Alkene으로 안정화된다.

그러므로 PP 열분해 오일은 휘발유, 경유 등과 유사한 성분인 Alkane과 Alkene으로 주로 구성되어 있을 것으로 추정되며, 메틸 가지로 인해 여러 형태의 이성질체가 생성될 것으로 예상된다. 일반적으로 가지가 달린 성분으로 구성된 오일은 옥탄가가 높기 때문에 PP 폐어망 열분해 오일은 연료로서의 가치가 탁월할 것으로 판단된다.

(2) PE 폐어망

PE 폐어망의 열분해 반응 기작은 외부에서 에너지가 공급되면서 PE 결합 구조 중에서 상대적으로 약한 결합 부분이 β -Scission 반응에 의해 라디칼로 분리되고, 라디칼 중간체들끼리 분자간 재조합하여 1-Alkene이 형성되거나, 라디칼 중간체가 다른 라디칼 중간체를 공격하여 수소 제거반응을 거쳐 Alkane을 형성하는 것으로 추정된다.

위 반응을 통해서 Alkane과 1-Alkene이 1:1 비율로 생성될 것이나 오일의 GC/MS 결과에 의하면 Alkene과 Alkane의 생성비율이 6:4인 것에 비추어 1-Alkene이 생성될 가능성이 더 높다. 이는 분자내(Intramolecular) 반응을 통해서도 1-Alkene이 형성될 것으로 추정되며, 이러한 주 반응이 $C_1 \sim C_{40}$ 범주내에서는 지속적으로 일어나 PE 폐어망 오일의 주성분은 Alkane과 1-Alkene으로 이루어져 있다.

(3) NY 폐어망

Nylon 열분해 반응은 두 가지 형태로 진행될 것으로 판단된다. Nylon 결합사슬의 종단에서 모노머가 분해 생성되는 경우와 Nylon 결합 사슬의 중간에서 모노머가 분해 생성되는 형태로 구분할 수 있다. 외부에서 에너지가 공급되면서 결합력이 가장 불안정한 C-N 결합사슬이 끊어지면서 라디칼을 형성하는데 종단반응의 경우는 Nylon 결합사슬 끝에서 분해가 일어나며, 종단반응의 경우는 Nylon 결합사슬 중간에서 분해가 일어난다. 일반적으로 종단반응이 주반응인 것으로 알려지고 있으며, 에너지가 충분히 공급되지 않는 경우에는 종단반응에 의해 Nylon 모노머가 주로 생성되는 것으로 알려지고 있다.

반응기작은 Nylon의 C-N 결합사슬이 끊어지면서 고분자 라디칼과 저분자 라디칼을 형성하고(1단계), 고분자 라디칼이 저분자 라디칼의 아민기(-NH₂) 수소(H)를 제거하여 고분자의 아민 화합물로 안정화된다(2단계). 반면에 수소를 잃은 저분자 라디칼은 고리화되면서 Nylon의 모노머(Monomer)를 형성한다. 그러므로 외부에서 지속적인 에너지가 공급되면 점차적으로 Nylon 모노머 형성이 가속화되면서 Nylon 열분해 오일 부산물의 주성분은 Nylon 모노머가 된다.

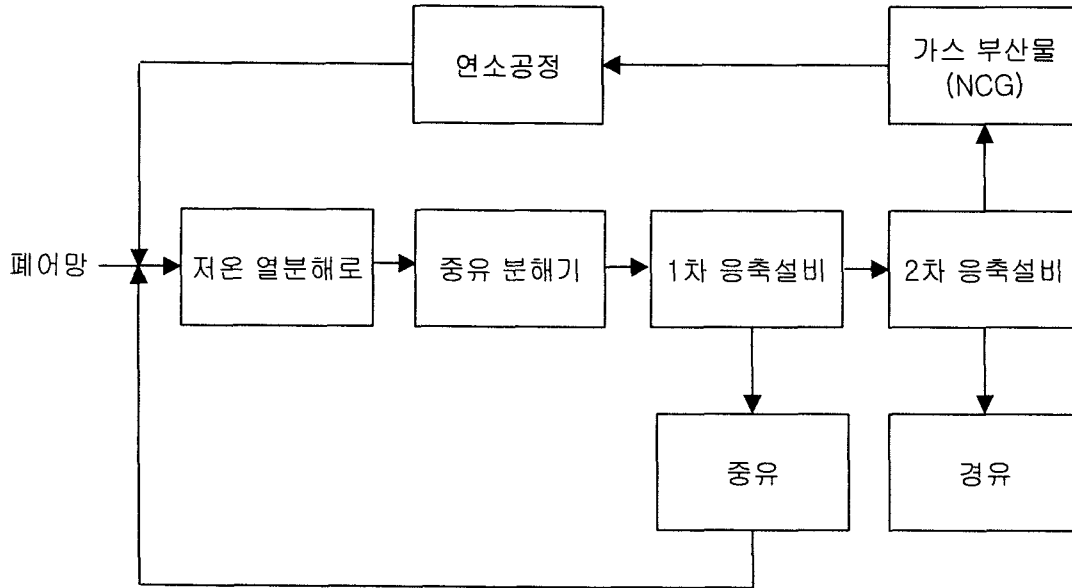
마. 폐어망 최적 열분해조건

반응온도가 증가함에 따라 에너지 투입량이 기하급수적으로 감소하는 것이 관찰되었다. 한편 480℃에서부터 에너지 투입량의 감소폭이 크게 줄어들면서 거의 변화가 없는 것으로 드러났다. 비록 고온일수록 에너지 투입률은 증가하나, 반응시간이 기하급수적으로 감소하기 때문에 에너지 투입률과 반응시간의 곱으로 표현되는 에너지 투입 총량은 고온으로 갈수록 감소하므로 에너지 효율적인 측면에서는 고온 운전이 유리한 것으로 나타났다.

반면에 오일 생성의 극대화를 위해서는 반응 온도가 낮을수록 유리하나, 400℃ 이하에서는 열분해 반응이 거의 일어나지 않기 때문에 열분해 반응을 진행시키기 위해서는 최소한 400℃ 이상을 유지하는 것이 필요하다. 한편 500℃ 이상에서는 오일 생성이 급격히 감소하기 시작하는 것이 목격되었고 400~500℃에서는 오일 생성율에 큰 차이가 없었다. 따라서 오일 생성 측면에서는 400~500℃ 사이를 설정하는 것이 바람직하다. 그러나 에너지 측면에서는 열분해 온도가 높을수록 유리하기 때문에 에너지와 부산물 생성 측면에서 볼 때 500℃가 최적 온도라고 할 수 있으며, 450~500℃ 정도에서 운전하게 된다면 최적 조건 범위라고 할 수 있다. 한편 화학적 동역학에 의해 결정한 반응시간은 1분 이내로 결정하였다. 그러나, 실제 상황에서는 시료의 Packing Effect, Size Effect 등으로 인하여 이보다 훨씬 반응시간이 길어질 것으로 판단된다. 이를 고려하여 반응시간은 30분 정도로 결정하였다. 그러나, 열전달 효율성을 높인다면 10분 정도로 반응시간을 낮출 수 있다고 판단되고 이를 위해 반응기의 설계와 시료의 투입 조건을 개선할 필요가 있다고 판단된다.

바. Pilot 열분해로의 설계 제작 운전

본 연구에 의해 개발된 폐어망 열분해 공정도는 아래에서 보는 것과 같다. Pilot 설비의 기본 모형은 로타리 킬른이며, 폐어망의 원활한 혼합과 이송을 돕기 위해 Screw Extruder가 내부에 장착되어 있다.



2002년 6월에 장치 제작이 완성되었고, 장치 설치 부지 확보 등으로 인하여 동년 7월 22일에 설치되었다. 시운전 과정에서 기계적인 문제점이 발견되었다. Cold-bed 운전 과정에서 발견된 문제점으로 파쇄된 어망이 마치 실처럼 가늘어서 로타리 킬른 벽과 스크류 피터에 점착되어 이동 속도가 상당히 낮은 현상이 관찰되었다. 그러므로, 현재 로타리 킬른 형태의 반응기로는 투입을 위한 폐어망이 일정한 입자 크기가 되지 않고서는 열분해하기 곤란하다는 결론에 도달하였다. 그러므로, 폐어망을 열분해하기 위해서는 폐어망을 일정한 크기 이상의 입자로 성형하는 전처리 단계를 거친 다음 투입해야 할 것으로 판단된다. 최소한의 입자 크기는 5 mm 이상이 되어야 한다.

PP 순수수지를 투입하여 반응 온도를 전단부에서는 300℃, 열분해 본 반응 구간에서는 500℃를 유지하여 반응시켰다. PP가 투입되어 용융되고, 열분해 본 반응 구간으로 이송되어야 하나, PP 입자들이 용융되는 구간에서 온도 구배가 형성되고, 아래 부분은 PP 용융 슬러리, 최상단부는 PP 순수수지가 존재한다. 그 중간은 용융 중간부산물이 존재하는데 용융과정에서 큰 덩어리 형태의 용융 중간산물이 형성되는 것이 관찰되었다. 큰 덩어리의 중간산물이 투입 부분의 막힘 현상을 초래하고, 전체 시스템의 압력 증가를 초래하여 시스템 운전을 중단하였다. 그러므로, 투입부와 용융 구간을 보완할 필요성이 대두되었다.

2. 제언

본 연구개발사업은 폐어망 재활용에 대한 가능성을 제시하였다. 그러나, 아직까지 기술적으로 부족한 면이 많아 개선할 여지가 있고, 기술적 완성도를 높이기 위해 후속 연구가 있어야 할 것으로 판단된다. 폐어망 재활용기술 개발과 관련된 제언은 다음과 같다.

가. 나일론 어망 제조의 지양

나일론 어망은 질소 성분이 높아 열분해 오일에서 다량의 질소 성분으로 인하여 연료 오일로서 활용하는데 문제점이 있다. 열분해 이외에도 소각 등의 열처리 기술을 나일론 어망에 적용하게 되면 열처리 과정에서도 NO_x 성분이 배출되므로 처리의 용이성을 고려하여 나일론 재질의 어망은 지양하고, 대체할 수 있는 재질의 개발이 필요하다.

나. 나일론 어망의 원천 분리 기술 개발

수거된 폐어망 중에서 절반 정도가 나일론 재질의 어망이다. 그러므로, 나일론 어망의 처리는 불가피하다. 소각뿐만 아니라 열분해를 통해서도 나일론 어망의 처리는 부적절한 것으로 드러났다. 열분해에 의해 생성된 오일은 질소 함량이 높아 연료로서 사용하기가 부적합하다. 또한 나일론 성분의 어망이 PP, PE 계통의 폐어망, 로프와 함께 열분해로 유입되면 오일의 질이 저하되므로 연료 오일로서의 사용이 불가능해 질 수 있다. 그러므로, 나일론 어망을 열분해 투입 전에 원천 분리해야 하고, 이러한 기술 개발이 시급하다.

다. 나일론 어망의 재활용 기술 개발

나일론 어망의 분리가 성공적으로 이루어진다면 이를 재활용할 수 있는 기술의 개발이 필요하다. 이는 나일론을 단량체인 카프로락탐으로 분해하여 회수하는 것이 가장 바람직한 것으로 판단된다. 그러므로, 나일론을 단량체로 분해 회수할 수 있는 기술개발이 시급하다.

라. 폐어망을 위한 열분해 반응기 개발

파쇄된 폐어망은 실처럼 가늘어서 본 연구를 통해 개발된 반응기에 의해서는 이송의 어려움이 관찰되었다. 따라서 본 반응기를 이용하기 위해서는 일정 크기 입자로 만들어 투입해야 한다. 이는 용융 등의 과정을 거쳐야 되며, 용융된 슬러리의 냉각을 방지하면서 열분해로에 투입할 수 있는 형태의 반응기 개발이 필요하다.

본 연구에서 개발한 열분해설비는 폐어망을 열분해하는데 두 가지 문제점이 있는 것으로 드러났다. 첫째, 파쇄된 폐어망은 실처럼 가늘어서 본 연구를 통해 개발한 로타리 킬른 반응기에 의해서는 이송의 어려움이 관찰되었다. 둘째, 폐어망의 용융 과정에서 반슬러리 형태의 물질로 인하여 반응기 내부에서 막힘 현상이 발생한다. 그러므로, 폐어망은 용융 등의 과정을 거쳐야 되며, 용융된 슬러리의 냉각을 방지하면서 열분해로에 투입할 수 있는 형태의 반응기 개발이 필요하다. 이는 1년 동안의 단기 과제로 진행하기보다는 2~3년 정도 과제로 내실있게 진행하는 것이 필요하다. 이럼으로써 명실상부 폐어망을 재활용할 수 있는 설비의 개발 보급이 가능하리라 예상된다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

1. 1차년도 연구개발목표와 달성도

가. 연구개발 목표

1차년도의 연구 목표는 다음 표에서 보는 것과 같이 3개의 세부과제로 나누어 진행되었다.

세 부 과 제 명	연구개발 목표 및 내용
○ 폐어망의 열분해 반응 특성 조사	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 폐어망 관련 기초조사 ◦ 폐어망의 열분해 반응모델 및 동역학 결정 ◦ 회분식 열분해로 설계제작 ◦ 폐어망의 열분해 부산물의 특성분석
○ 열분해 반응기작 규명	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 폐어망의 열분해 반응 기작 규명
○ 대기오염관리 및 오일 전환기 개발	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 최적의 촉매성분 결정 ◦ 활성물질의 최적 담지량과 소성조건의 결정 ◦ 촉매연소로의 최적 조업조건과 도출 ◦ 대기오염물의 성분분석 및 촉매연소에 미치는 영향 조사 ◦ 효과적인 대기오염 방지장치 설계

나. 연구개발 목표 달성도 및 관련 분야의 기여도

연구개발의 목표는 순조롭게 달성된 편이다. 단지 열분해 반응모델에 대한 명확한 결론을 내리지 못한 상황이다. 비등온 동역학 반응에서 산정한 동역학변수값을 이용하여 예측한 등온 반응의 동역학 결과와 실험결과가 불일치하는 양상을 보였으며, 그 원인에 대해서는 아직까지 명확하게 파악하지 못하고 있다. 이는 열전달에 의한 것으로 추정하고 있으나, 좀더 심도있는 연구가 뒤따라야 할 것으로 판단된다.

관련 분야의 기여도는 다음과 같이 요약할 수 있다.

- (1) 폐어망의 침적량 추정 제시
- (2) 폐어망의 발생 특성 조사
- (3) 폐어망의 물리 화학적 특성 조사
- (4) 폐어망의 열분해 동역학 결정으로 설계인자 도출 가능
- (5) 폐어망의 열분해 기작 규명으로 고부가가치 부산물의 생성경로 파악

2. 2차년도 연구개발목표와 달성도

가. 연구개발 목표

2차년도의 연구 목표는 최적 열분해 조건을 결정하는 것으로 연구개발 내용 및 범위는 아래에서 보는 것과 같다.

연구개발 목표	연구개발 내용 및 범위
폐어망의 최적 열분해 반응 조건 결정	<ul style="list-style-type: none"> · 환경친화적이고 경제적인 최적 운전조건의 결정 · 오일부산물 생성 극대화할 수 있는 촉매 공정의 개발 · 왁스 성분의 오일 부산물을 경유로 전환시킬 수 있는 오일 전환기 개발

나. 연구개발 목표 달성도 및 관련 분야의 기여도

연구개발의 목표는 순조롭게 달성된 편으로 최적 반응온도로 450~500℃, 운반기체는 이산화탄소 가스, 반응 시간 10분 정도가 적합하나 Packing Effect와 Size Effect에 의한 열전달을 고려한다면 반응 시간으로 30분이 타당하리라 판단된다. 그러나 열전달이 효율적으로 이루어지도록 설계한다면 반응 시간을 10분 정도로 낮출 수 있다고 사료된다.

관련 분야의 기여도는 다음과 같이 요약할 수 있다.

- (1) 열분해의 최적 반응 조건을 결정하기 위한 방법론의 정립
- (2) 폐어망의 최적 열분해 조건 제시로 열분해로 설계를 위한 기초 자료 제공

3. 3차년도 연구개발목표와 달성도

가. 연구개발 목표

세부과제명	연구개발 목표 및 내용
○ 열분해 연계공정의 개발	2차년도에 개발된 단위공정들을 연계한 공정간의 시너지 효과 분석 및 종합공정의 효율성 진단 및 개선
○ 열분해로 개발	최적반응 조건의 적용이 용이하고 처리속도가 빠르면서 에너지 효율적인 열분해로의 선정 및 개발
○ Pilot 열분해로의 설계 제작 운전	Pilot 규모의 열분해로를 설계 제작 운전하여 운전 조건을 조율하고 운전 중 발생하는 문제점을 개선하여 상업화 규모로 확대 생산하기 위한 설계 운전 자료 확보

나. 연구개발 목표 달성도 및 관련 분야의 기여도

3차년도에는 연구개발의 목표가 원활하게 달성되지 못한 편이다. 우선 열분해로의 설계 제작 기간이 예상 보다 지연되었고, 장치 설치를 위한 공간 확보와 설치를 위한 기반 공사 등으로 인하여 장치 설치가 예상 보다 늦어졌다. 그러므로 장치의 운전 기간이 2달 정도밖에 되지 못했다. 한편 운전 과정에서 두 가지 문제점이 발견되었고, 장치를 개선하지 않고서는 현재 상태로 운전하기가 어렵다는 결론에 도달하였다. 따라서 이를 보완하여 폐어망 전용 열분해로의 개발이 필요하리라 판단된다. 이는 1년 동안의 단기 과제로 진행하기보다는 2~3년 정도 과제로 내실있게 진행하는 것이 필요하다. 이럼으로써 명실상부 폐어망을 재활용할 수 있는 설비의 개발 보급이 가능하리라 예상된다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

1절. 연구개발로 인한 기대효과

1. 기술적 측면

(가) 폐합성수지류의 열분해 설계인자 결정 방식 정립

현재까지의 폐플라스틱 열분해 기술은 경험적으로 유용한 부산물의 생성 가능성을 조사하는 수준으로서 기초적이고 체계적인 연구가 미미한 실정이다. 본 연구개발 사업은 폐어망 열분해 부산물의 생성 경로를 규명할 수 있는 열분해 기작과 동역학을 연구 조사하여 다른 폐합성수지의 열분해기술을 발전시킬 수 있는 기초가 될 것이다. 또한 이를 체계화하여 열분해 설계인자 결정 방식의 모형을 제시하였다.

(나) 고부가가치 부산물의 성분의 분리 정제 기술 개발

촉매를 이용하여 오일 부산물을 증류·정제함으로써 고부가가치 부산물인 BTX와 Limonene 등을 추출할 수 있다. 특히 PE열분해에 있어서 문제가 되고 있는 wax성분의 중유를 부가가치가 높은 경유로 전환할 수 있다. 이같은 기술은 열분해의 경제성을 제고시켜 재활용기술을 한 단계 레벨업 시킬 것으로 기대된다.

(다) 폐스티로폴 등 다른 해양폐기물 열분해 기술 수준 향상에 기여

폐어망 열분해 기술 개발 과정에서 개발 축적된 기술은 기본적으로 폐플라스틱 열분해에 적용이 가능하므로 양식장 등에서 버려지는 통발, 폐부자 등의 처리를 위한 열분해 기술 수준 향상에 기여할 것으로 판단되며, 이외에 폐타이어, 폐종이 등의 유기성 폐기물의 열분해에 확대 적용이 가능하다. 따라서 전반적인 열분해 기술 향상에 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

2. 경제·산업적 측면

(가) 탁월한 경제성

폐어망을 열분해하면 가스, 오일, 차르의 부산물이 생성된다. 가스 부산물의 주성분은 연료로서의 가치가 탁월한 CH_4 와 CO 가 생성되며, 오일 또한 연료로서의 가치가 탁월하여 대체 에너지

지원으로 사용될 수 있고 정제 공정을 거쳐 BTX(Benzene, Toluene, Xylene), Limonene 등의 고부가가치 부산물을 생성할 수 있다. 한편 차르 부산물은 연료뿐만 아니라 카본 블랙 및 활성탄의 원료로서 사용될 수 있다. 또한 분리 회수된 HCl도 PVC 제조에 재이용되거나 산업용으로 활용될 수 있다. 또한 소각과 달리 방지설비가 필요없어 기초 설비 투자가 저렴하고, 차지하는 부지면적도 훨씬 적다.

(나) 해양환경의 개선으로 인한 어민의 경쟁력증대

폐어망으로 인해 해저생태계의 오염은 물론 각종 해난사고가 야기되고 있을 뿐만 아니라 조업마저 위협을 받고 있는 실정이다. 어업용 폐어망을 환경친화적으로 처리함으로써 해양생태계는 물론 운항조건 및 조업환경을 개선하여 어민의 경쟁력을 증대시킬 수 있다.

(다) 어민의 소득 증대

폐어망 열분해 시설가동으로 과생되는 수익은 어민에 환원될 수 있도록 관련 제도 등을 개선하여 어민소득을 증대시킬 수 있다. 또한 폐어망의 안정된 처리기술의 정착으로 무단 방치되어 있는 폐어망을 회수 처리할 수 있고, 회수하는 어민에게는 인센티브를 제공할 수 있어 어민전체의 소득이 증대될 것이다.

(라) 산업체의 경쟁력 제고

대규모 처리가 가능한 안정된 폐어망 처리 기술의 보급으로 처리에 따른 부담이 없어진 어망 제조업체는 생산량을 증가시킬 것이고 이로 인해 수익도 향상될 것이다. 또한 가스 및 오일 부산물을 대체 연료로서 사용하여 연료비용을 절감할 수 있으며, 이로 인해 산업체의 경쟁력이 향상될 것이다. 또한 열분해 신기술을 보유하게 되어 기술적 우위를 점할 수 있어 경쟁력이 탁월해질 것이다.

(마) 폐어망의 원천적 감량화 및 재활용

열분해에 의해 폐어망을 재활용하기 때문에 최종 처리되는 폐어망의 양을 원천적으로 줄일 수 있어 정부에서 추진하는 폐기물관리정책의 목표에서 우선 순위를 차지하고 있는 폐기물 최소화, 자원화 정책과도 부합된다. 열분해는 어떤 폐기물 처리기술보다 환경친화적인데, 폐기물에서 에너지를 생산함으로써 그 만큼의 자원을 자연에서 얻기 위해 환경이 파괴되는 것을 막을 수 있기 때문이다.

2절. 활용방안

1. 해양 및 난분해성 폐기물처리의 환경친화적 대안으로 정착·보급

일반적으로 폐어망은 처리하기 힘든 것으로 알려져 있으며, 소각처리시 불완전연소로 인해 대기오염물질의 발생 가능성이 높고, 폐어망 자체가 물리·화학적으로 안정되어 있어 생물학적으로 분해되지 않기 때문에 기존의 처리방식인 소각과 매립은 폐어망 처리에 적절하지 못한 것으로 인식되고 있다. 반면에 열분해는 유용한 가스, 오일, 차르라는 부산물을 생성하고, 2차 오염물질을 발생시키지 않기 때문에 환경친화적인 처리 대안으로 각광을 받고 활용할 수 있다. 또한 폐어망의 열분해에서 도출된 운전을 토대로 하여 폐플라스틱, 폐합성수지 등의 난분해성 폐기물의 처리기술을 발전시킬 수 있는 기초자료로 이용될 수 있다고 판단된다.

2. 폐기물 자원화 기술로서 확대 보급

열분해 기술은 소각처럼 단순히 열을 발생하는 것에 그치지 않고 에너지 및 자원으로서의 가치가 탁월한 가스, 오일, 최 부산물을 생성하기 때문에 대표적인 에너지 자원화 기술로서 각광 받고 있다. 더욱이 폐기물을 자원으로 재창조시키기 때문에 폐기물 자원화 기술로서 확대 보급 될 수 있다.

3. 현장 보급 방안

폐어망 처리용 열분해로를 현장에 보급하는 방안은 첫째, 열분해로의 설치를 원하는 공공기관 또는 민간업체의 의뢰를 받아 열분해로를 설계 시공, 둘째, 표준화 또는 주문 설비를 국내외 공공기관 또는 민간업체에 제작 판매, 셋째, 열분해 시설을 직접 운영하는 것으로 폐어망 처리에 따른 수익 및 부산물의 판매 수익을 얻을 수 있다. 특히 공공기관에서 운영할 경우, 폐어망 회수에 따른 인센티브를 어민에게 지급하면 어민 소득증대의 일환으로 이 제도를 정착시킬 수 있다.

제 6 장 참고문헌

1. 김승도, 김태희, "소각시설의 효율적 설치·운영에 관한 연구", 한국환경기술개발원, KETRI/1996/RE-27(1996).
2. 김승도, 김철, 기문봉, 이준홍, "소형 소각시설의 문제점 및 개선방안에 대한 연구", 한국폐기물학회지, 14(8), pp921-932(1997).
3. 김영성, 선도원, 이영우, 손재익, "고분자 폐기물의 열분해 처리", 화학공업과 기술, 11(4), pp.238-248(1993).
4. 선도원, 한근희, 손재익, "일본의 폐플라스틱 열분해 기술동향", 화학공업과 기술, Vol.14(4), pp.371-378(1996).
5. 박용철, 최중기, "폐기물 해양배출에 대한 해양환경적 고찰", The Journal of the Oceanological Society of Korea, Vol.28, No.2, pp.142-152(1993).
6. 이동수, "우리나라 주변해역의 오염현황과 오염원", The Journal of the Oceanological Society of Korea, Vol.28, No.2, pp.132-136(1993).
7. 한국해양연구소, 선박해양공학분소, "수중침적폐기물 정화사업 실태조사 및 분포도 작성 사업" (1999).
8. P. M. Lemleux, " Mutagenicity and chemical analysis of emission from the open burning of scrap rubber tires", Environ. Sci. Technology, Vol.28, pp.136-141(1994).
9. 김승도, 박상열, "폐PVC 파이프 열분해에 대한 연구 : I. 반응 동역학 모델", 한국폐기물학회 출간중.
10. 김승도, 안영호, "p-xylene이 흡착된 폐활성탄의 열재생 동역학에 대한 연구", 대한환경공학회지, Vol.21(3), pp.547-555(1999).
11. M. Beltran, A. Marcilla, " Kinetic models for the thermal decomposition of PVC plastisols", Polymer Degradation and Stability, Vol.55, pp.73-87(1997).
12. Chao-Hsiung Wu, Ching-Yuan Chang, Jwo-Luen Hor, Shin-Min Shih, Leo-Wang Chen, "Two-stage pyrolysis model of PVC", The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol.72, pp.644-650(1994).
13. Rosa Miranda, Jin Yang, Christian Roy, Cornelia Vasile, "Vacuum pyrolysis PVC: I. Kinetic study", Polymer Degradation and Stability, Vol.64, pp.124-144(1999).
14. 김철, "폐종이의 열분해에 관한 연구", 중앙대학교 석사학위논문, (1998).
15. Fangrui Ma, Milford A. Hanna, "Biodiesel production : a review", Bioresource Technology, Vol.70, pp.1-15(1999).
16. N. I. Maksimova, O. P. Krivoruchko, V. N. Sidel'nikov, "A study of composition of liquid and solid products of thermal and thermocatalytic decomposition of Polyethylene,

- Polyvinyl Alcohol, and Polystyrene", Russian Journal of Applied Chemistry, Vol.71(8), pp.1386-1392(1998).
17. R. S. Lehrle, I. W. Parsons, M. Rollinson, "Thermal degradation mechanisms of Nylon 6 deduced from kinetic studies by pyrolysis-g.c.", Polymer Degradation and Stability, Vol.67, pp.21-33(2000).
 18. 성좌경, 노익삼, 김정엽, 장성봉, "고분자물질의 열분해에 관한연구", 대한화학회지, Vol.7, pp.122-127(1963).
 19. Nielson, M., Jurasek, P., Hayashi, J., Furimsky, E., "Formation of toxic gases during pyrolysis of polyacrylonitrile and nylons", J of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol.35, pp43-51(1995).
 20. 환경관계법규, 동화기술(2000).
 21. Youssef, A.M., Hamada, M.A., Nawar, N. "Change in surface and catalytic properties of the CuO/Al₂O₃ system induced by doping with MgO", Materials Letters, Vol.15, pp.386-391(1993).
 22. Marchetti, L. and Forni, L. "Catalytic combustion of methane over perovskites", Appl. Catal., Vol.15, pp.179-187(1998).
 23. Kolaczkovski, S.T. and Serbetcioglu "Development of combustion catalysts for monolith reactors: a consideration of transport limitations", Appl. Catal. (B), Vol.138, pp.199-214(1996).