

TPA 공정오니의 물리화학적 특성

HOANG CONG THANH · 박수호* · 김성욱* · 이원준* · 이우범*,†

베트남 바스프 · *전남대학교 환경시스템공학과

(2016년 10월 20일 접수, 2016년 11월 15일 수정, 2016년 11월 18일 채택)

Physicochemical Properties of Sludge from TPA Process

HOANG CONG THANH · Soo-Ho Park* · Sung-Ug Kim* · Weon-Jun Lee* · Woo-Bum Lee*,†

Performance Materials Team, BASF Vietnam Co., Ltd.

**Department of Environmental System Engineering, Chonnam National University*

(Received 20, October 2016, Revised 15, November 2016, Accepted 18, November 2016)

Abstract

In this study, the physicochemical properties and TGA characteristics of the process sludge were investigated as a basic study for use as a solid fuel of process sludge generated in the TPA process. As a result of the experiment, the content of combustible components was 43.0%, which was higher than other industries and The contents of nitrogen(N) and sulfur(S), which are the influential elements of NO_x and SO_x generation during combustion, are 0% on average and the influence on air pollution is considered to be minimal. The calorific value was analyzed as 4,628~5,984 kcal/kg, and the pyrolysis rate was faster than that of coal. Therefore It was judged to be worth solid fuel.

Keywords : Solid Refuse Fuel, RDF, Combustion, TPA, Renewable energy

1. 서론

화석연료의 사용에 의한 이산화탄소 등 온난화 가스 발생량의 급증으로 지구 온난화 현상이 심화되고 있어 새로운 대체 에너지 확보가 전 국가적 관심사로 대두되고 있으며, 화석에너지의 고갈과 환경규제의 강화로 신재생에너지의 개발 및 보급이 시급해지고 있는 실정이다¹⁻³⁾.

신재생에너지에는 태양에너지, 바이오 에너지, 풍력에너지, 연료전지, 폐기물 에너지 등 많은 종류의 신재생에너지가 있지만 폐기물 에너지는 잠재가치가 크기 때문에 가장

유망한 에너지원이라 할 수 있다. 또한, 폐기물은 여러 가지 환경문제와 인간에 유해한 영향을 끼치므로 체계적인 관리가 필요하며, 우리나라의 경우 매립과 소각 위주의 폐기물 정책과 폐기물 해역배출 금지 등에 따라 폐기물의 처리에 대한 보완이 필요하다^{2,4)}.

폐기물 에너지화 기술의 경우 현재 폐기물 고형연료화 기술 및 열분해 유화를 통한 액상 연료유 회수기술 및 가스화를 통한 합성가스 회수 기술 등으로 나뉘어 연구개발이 진행되고 있으나 아직까지는 기술적 신뢰성의 문제로 연구단계 또는 실증화 연구가 진행되고 있다¹⁾.

†Corresponding author E-mail: woolee@jnu.ac.kr

그러나, 폐기물은 성상, 형상 및 발열량 등의 변동이 심하고 폐기물량의 변동이 심하여 연료로 사용하기 어려워 사용하기 적합한 형태로 변환한 것이 폐기물 고형연료(RDF, RPF, WCF, TDF) 제품이다. 이러한 폐기물 고형연료제품은 폐기물 자체를 자원화 한다는 데 큰 의미가 있으며 운송 및 저장이 용이하고 발열량이 높아 대체연료로 사용이 가능한 상태이다. 또한, 소각로의 보조연료 등 폐기물로부터 에너지를 회수하는데 사용할 수 있다^{1,5)}.

그러나, 비효율적으로 소각되거나 에너지적인 가치가 있음에도 적절한 관리 및 처리가 부족하여 매립장에 매립되고 있으며, 생산된 고형연료제품을 사용하기 위해서는 『자원의 절약과 재활용 촉진에 관한 법률』에서 마련한 고형연료 제품품질기준을 만족해야 하며, 이와 더불어, 『폐기물 관리법』, 『악취방지법』, 『대기환경보전법』 등의 규정을 준수해야 한다⁶⁻⁷⁾.

고순도 TPA(Terephthalic Acid)는 폴리에스터의 주원료로 사용되고 있으며, 파라자일렌을 산화시키는 공정인 CTA(Curde Terephthalic Acid) 제조 공정에서 공정오니가 발생되고 있으며, 대부분 소각 등을 통해서 폐기물로 처리되고 있다⁸⁾.

따라서, 본 연구에서는 사업장폐기물 중 석유화학 산단에서 발생하는 TPA 공정오니의 고형연료의 활용을 위한 기초연구로서 물리화학적 특성의 연구를 수행하여 에너지원으로서 활용 가능성을 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 대상시료

본 연구에서 사용한 공정오니는 TPA 생산 공정에서 발생하는 오니를 대표성을 확보하기 위하여 총 5회에 걸쳐 시료를 채취하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 삼성분 및 원소분석

삼성분 분석은 폐기물을 처리하는 방법을 선정하는 데 있어 가장 기본적인 분석이며, 발열량 산정에 있어 기초 자료이다. 실험방법은 폐기물공정시험법에 따라 분석하였다⁹⁾.

공정부산물 내에 포함된 화학적 원소 조성(C, H, O, N, S)을 분석하기 위해서, 혼합된 슬러지를 파쇄기를 이용하여 파쇄한 후, 자동 원소분석기(EA-1110, CE Instruments, UK)를 이용하여 분석하였다.

2.2.2. 발열량

발열량은 단위질량의 연료가 완전 연소했을 때 방출하는 열량으로 고위발열량을 총발열량이라고도 한다. 본 연구에서는 1281 Calorimeter(Parr Instrument company, USA)를 이용하여 발열량을 측정 후 수분함량을 보정하여 고위발열량을 측정하였다.

2.2.3. TGA 분석

공정오니에 대하여 연소실험을 실시하였으며, 실험방법은 전기로 내부온도를 등온으로 상승시켜 온도의 상승에 따른 시료 무게 감량 변화(TGA : Thermal gravimetry)를 측정하였다. 일반적으로 연소성 실험은 약 1 g의 작은 분량의 시료로 실험을 주로 하지만 실험의 대표성 및 불균일성에 대한 오차를 고려하여, 본 실험에서는 직접 제작된 가열로를 이용하여, 약 10 g의 시료로 실험을 수행하였다. 전기로의 승온 속도는 일정하게 유지되도록 하였으며, 각각 시료에 대하여 3회 이상 실험을 실시하여 측정값을 평균하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 삼성분

TPA 공정오니를 5회에 걸쳐 채취한 시료

에 대해 삼성분을 분석하여 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 수분은 50.2~58.5%(평균 54.7%), 가연분은 39.4~46.7%(평균 43.0%), 회분은 1.9~3.1%(평균 2.3%)로 나타났다. 산업분류에 따라 업종별 가연분은 펄프, 종이 및 종이제품 제조업이 약 15%, 화합물 및 화학제품 제조업이, 약 20%, 음식료품 제조업이 약 27%로 나타나¹⁰⁾, 본 공정오니는 이들 업종보다 매우 높게 나타났다.

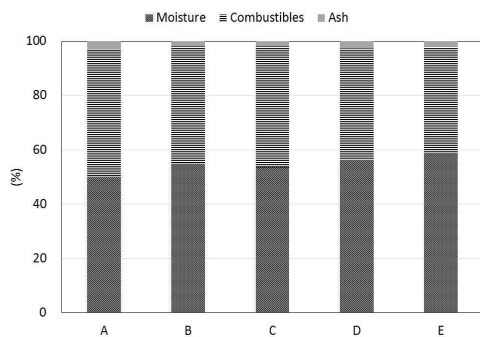


Fig. 1. Experimental result of approximate analysis.

3.2. 원소분석

5개의 시료에 대하여 원소분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 분석결과, 탄소(C)함량 64.4~66.6%(평균 65.6%), 수소(H)함량 4.3~4.4%(평균 4.3%) 포함되어 있었다. 연소시 NOx 발생 영향 원소인 질소(N)함량은 평균 0%, SOx 발생 영향 원소인 황(S)함량은 평균

0%로 분석되었다. 염소(Cl)함량은 0.02~0.04%(평균 0.03%)로 나타났다.

3.3. 발열량 분석

발열량은 건기준 고위발열량으로 분석하였으며, 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 분석 결과, 고위발열량은 4,628~5,984 kcal/kg로 분석되었다. 발열량은 상대적으로 높게 나타났으며, 이는 구성성분의 영향으로 삼성분 분석 결과에서 가연분이 상대적으로 높고 회분이 낮게 분석된 것과 상관성이 있는 것으로 확인할 수 있었다.

기존 연구결과¹⁾에 따르면, RDF의 발열량이 4,803~8,285 kcal/kg 인 것과 비교해 볼 때, 이들 보다는 다소 낮게 나타났으나, 비교에 사용된 RDF가 연료화를 위해 전처리 된 점을 고려할 때 본 연구의 고형연료도 발열량 측면에서 고형연료화 가치가 있는 것으로 판단된다.

3.4. TGA 분석

공정오니의 승온속도에 따른 열중량 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보듯이 승온 속도에 따라 무게 감량 속도의 차이는 존재하지만 100℃ 부근에서는 약 1.8% 내외의 건조 전환율을 400℃ 근처에서는 약 95.4%의 전환율을 보여주고 있다.

Table 1. Experimental result of ultimate analysis (unit : dry base wt%)

Items	A	B	C	D	E
C	65.8	65.0	66.0	66.6	64.4
H	4.3	4.3	4.4	4.4	4.3
O	29.9	30.6	29.6	28.9	31.3
N	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
S	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
Cl	0.02	0.04	0.03	0.02	0.03

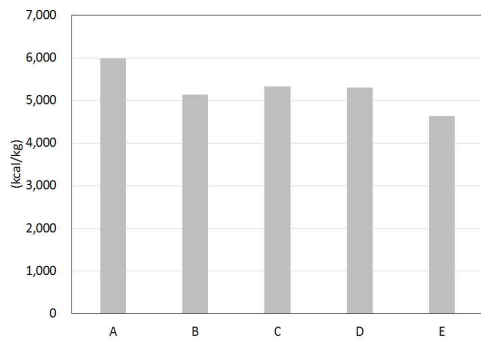


Fig. 2. Experimental result of heating values.

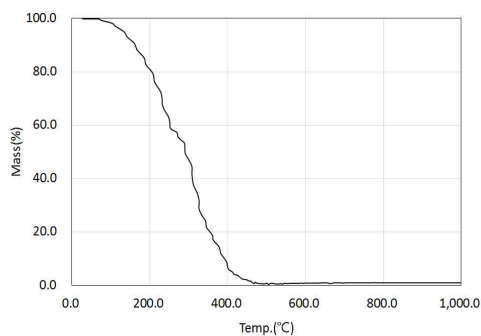


Fig. 3. Experimental result of heating values.

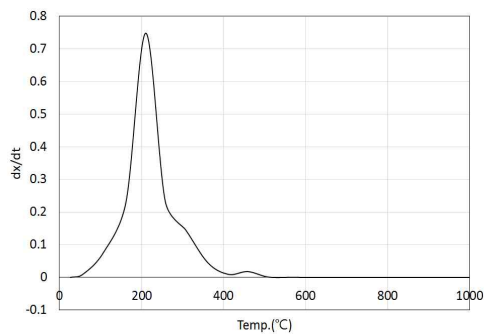


Fig. 4. The curve of rate of conversion versus temperature.

무게 감량 변화 속도를 온도에 따라 Fig. 4에 나타내었으며, 200°C 근처에서 가장 높은 속도를 보였다. 이 등¹¹⁾의 연구결과에 보고된 바에 따르면 석탄은 최대 열분해 속도가 약 395~705°C에서 나타나고 있는 것을 볼 때, 공정오니는 그것에 비해 매우 빠른 것을 알 수

있다. 이는 공정오니의 탈휘발 반응 속도가 석탄에 비해 매우 빠르게 이루어지는 것을 의미한다.

4. 결 론

공정오니의 물리화학적 특성을 분석한 결과 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 삼성분 분석 중 가연분이 39.4~46.7%(평균 43.0%)로 나타나, 다른 업종보다 오니보다 높게 분석되었다.

2) 원소 분석결과, 탄소(C)함량 64.4~66.6%(평균 65.6%)로 나타났으며, 연소시 NO_x와 SO_x 발생 영향 원소인 질소(N) 및 황(S)함량은 모두 평균 0%로 나타나, 대기오염에 대한 영향은 미미할 것으로 판단되었다.

3) 발열량은 4,628~5,984 kcal/kg로 분석되어, 기존 RDF의 발열량이 4,803~8,285 kcal/kg인 것과 비교해 볼 때, 다소 낮게 나타났으나, 고형연료화 가치가 있는 것으로 판단되었다.

4) TGA 분석에서는 400°C 근처에서는 약 95.4%의 전환율을 나타내었으며, 석탄은 최대 열분해 속도가 약 395~705°C에서 나타나고 있는 것을 고려할 때, 공정오니는 그것에 비해 매우 빠른 것을 알 수 있었다.

사 사

본 연구과제는 환경부지정 전남녹색환경지원센터의 연구비지원에 의해 수행된 연구과제입니다.

References

1. 임종완, 동종인, 윤균덕, 심재용(2015), 고형 연료제품 성상 변화에 따른 연소특성에 관

- 한 연구, 공업화학, 26(6), pp. 686-691.
2. 조경엽, 김영덕(2012), 신재생에너지 발전 기술과 국가 온실가스 감축목표 평가, 경제학연구, 60(2), pp. 63-97.
 3. 김준영, 김성배, 박상욱(2016), 의무할당제의 국내 신재생에너지 발전량에 대한 정책 효과 분석, 한국사회와 행정연구, 23(3), pp. 333-338.
 4. 김일호, 안광호, 김이태(2016), 유기성 폐기물 에너지화 정책 및 기술동향, 한국신재생에너지학회 2016년도 춘계학술대회 논문집, 79 p.
 5. Nawaraj Sanjel, 구재희, 권우택, 오세천 (2012), 성형 및 비성형 폐기물 고형연료의 연소특성에 관한 연구, 공업화학, 27(2), pp. 131-160.
 6. 이승철, 정진희, 이준희(2016), 화학폐수슬러지와 무연탄을 이용한 복합건조공정의 조사시간에 따른 고형연료의 특성 변화, 한국환경과학회지, 25(3), pp. 417-424.
 7. 김대기, 이관용, 박기영(2015), 수열탄화를 이용한 하수 슬러지의 고형연료화 및 에너지 회수 효율, 상하수도학회지, 29(1), pp. 57-63.
 8. 조경진(2009), 최근 TPA산업 현황과 국내업체의 대응 방안, 산은조사월보, 644, pp. 63-65.
 9. 환경부(2007), 폐기물공정시험법, 환경부 고시 제2007-151호.
 10. 이강우, 김민철, 이재정, 이만식, 김지원, 박홍석, 손병현(2008), 울산지역 산업단지에서 배출되는 유기성슬러지의 물리·화학적 특성, 한국산학기술학회논문지, 9(6), pp. 1760-1767.
 11. Lee, J. M., Kim, D. W. and Kim, J. S.,(2008), Reactivity study of combustion for coals and their chars in relation to volatile content, KJChE, 26(2), pp. 489-495.