

열중량 분석 기법을 통한 RDF의 열분해 특성 조사

김동원 · 이종민[†] · 김재성

한전전력연구원 녹색성장연구소
305-380 대전광역시 유성구 문지로 65
(2009년 8월 21일 접수, 2009년 9월 28일 채택)

Study on the Pyrolysis Kinetics of RDF(Refuse Derived Fuel) with Thermogravimetric Analysis

Dong-Won Kim, Jong-Min Lee[†] and Jae-Sung Kim

Green Growth Laboratory, Korea Electric Power Research Institute, KEPCO, 65 Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 21 August 2009; accepted 28 September 2009)

요 약

본 연구에서는 국내 원주에서 생산되고 있는 RDF의 열분해 특성을 조사하기 위해 열중량 분석기(TGA)를 이용하여 비등온 실험(10, 20, 30 °C/min)을 수행하여 분석하였다. 다양한 성분의 물질을 함유한 RDF는 승온 속도에 따라 차이가 있으나, 대체로 350~700 °C 사이에서 열분해 및 연소되었으며, 최대 열분해 반응속도를 나타내는 온도는 석탄의 그것에 비해 매우 빠름을 알 수 있었다. Friedman 및 Flynn-Wall-Ozawa의 방법을 이용하여 평균한 활성화에너지 값은 각각 14.44, 18.40 kcal/mol이었으며, Friedman의 방법을 통해 반응 차수는 1.219, 빈도인자 $3.02 \times 10^5 (\text{s}^{-1})$ 의 값을 얻었다. 또한 Coats Redfern의 방법을 통해 앞서 계산한 활성화에너지 값과의 유사성을 비교하여 고체상의 연소반응 메커니즘을 판단할 경우, 개별 입자들 사이에서 하나의 핵에서 핵화되는 반응인 1차 화학 반응(F_1)이 가장 유사한 반응 메커니즘으로 판단되었다.

Abstract – Devolatilization of the Refuse Derived Fuel(RDF) which is produced at WonJu in Korea was characterized in air atmosphere with variation of heating rate(10, 20 and 30 °C/min) in TGA. The results of TG Analysis have shown that the pyrolysis and char combustion of the RDF occurred in the range of 350~700 °C depending on the heating rate. Activation energy of the RDF which was determined by using Friedman and Ozawa-Flynn-Wall method was in the range of 14.44~18.40 kcal/mol. Also, reaction order(n) and pre-exponential factors(A) were 1.219 and 3.02×10^5 by using Friedman method, respectively. In order to find out the devolatilization mechanism of the RDF, twelve solid-state mechanisms defined by Coats Redfern Method were tested. The results of the Coats Redfern Method have shown that chemical reaction is the effective mechanism by comparison with the value of the activation energy which was derived from the Friedman and Flynn-Wall-Ozawa method and correlation coefficient from twelve solid-state mechanisms of Coats Redfern Method. The solid state decomposition mechanism of the RDF was found to be a decelerated F_1 type, random nucleation with one nucleus on the individual particle.

Key words: TGA(Thermogravimetric Analyzer), RDF(Refuse derived fuel), Activation Energy, Pre-Exponential Factor

1. 서 론

국내에서 발생하는 폐자원의 에너지 화는 대부분 화석 에너지원을 수입에 의존하고 있는 국내 실정으로 미루어 볼 때, 매우 시급히 요구되는 기술 분야이다. 특히 '08년 하반기에 불어 닥친 세계 경제 위기가 회복기미를 보임에 따라 석유 및 석탄 가격이 점차 상승하여 에너지원 공급의 어려움이 가중되고 있는 실정이다. 이와는 별도로 폐자원의 단순 소각 및 매립 처리는 에너지의 미회수라는 측

면을 넘어, 매립지의 선정 어려움 및 부속화 심화 그리고 대기 및 토양, 수질 오염의 근본적 해결 어려움을 항상 가지고 있어 폐자원의 에너지화를 통한 궁극적 해결 방안 마련이 절실히 필요한 실정이다. 우리나라의 대체에너지 비율은 2005년 기준으로 약 2.4%이며, 그 중에서 77%를 폐기물 에너지가 공급하고 있다[1]. 2011년의 신재생에너지 목표치는 5%로 설정하고 있으므로 이를 달성하기 위해서는 폐기물에너지가 50% 이상 보급을 담당해야 한다고 하겠다[2].

폐기물의 에너지 연료로의 이용 기술은 매우 다양한 방식이 개발, 적용되고 있다. 이 중 생활폐기물의 연소를 통한 에너지 회수는 비교적 대형 규모의 공정에 적합하며 기술의 경제성 및 실현성 그리고 접근성이 타 기술에 비해 매우 유리한 공정이라 할 수 있다. 이

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jmlee@kepri.re.kr

[‡]이 논문은 KAIST 김상돈 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

는 국내 외 다양한 연소 기술의 개발과 적용이 이미 많은 부분에서 이루어진 점과 더불어, 불균질 연료의 에너지 회수라는 측면에서 기술의 접근성이 우수한 것으로 평가되기 때문이다. 폐기물의 친환경적 처리를 통한 연료 생산, 연소를 통한 전력·열에너지 생산 및 판매 그리고 회재의 최종처리까지 폐기물의 자원화 통합관리 시스템으로 운영이 되고 있는 추세이다. 생활폐기물 소각시설에서 열 및 전기 에너지의 회수는 재생에너지의 활용이라는 측면에서 바람직하고 경제적으로도 설비의 보급을 더욱 촉진할 수 있다는 장점이 있지만 폐기물 성상의 변화가 예측 불가능하고 연중 발생량도 일정하지 않은 등 지속적이고 안정적인 에너지 회수를 어렵게 하고 있다. 특히 유해성분이 많은 폐기물의 경우, 안전처리 비용이 과다하여 실질적 에너지 회수는 어려운 실정이다. 이의 대안으로 제시되는 폐기물 고형연료제품(Refuse Derived Fuel)은 수분과 유해성분 및 불연물을 미리 제거하고 남은 페플라스틱류, 폐합성수지류, 폐종이류, 폐목재류 등과 같은 가연물을 연소장치에 투입하기 적당하고 연소가 쉬우며 일반적인 저장설비에서 보관하기 용이하게 성형 처리된 폐기물 연료이다.

선진국인 구미, 일본 등지에서는 이미 30여년 전부터 연구개발이 진행되어 왔으며 현재는 RDF 타화설비, RDF 발전에까지 확대되고 있다. 특히 일본은 현재 약 70여개의 RDF 플랜트와 5~6개의 RDF 타화플랜트가 가동 중이며 약 4,000톤/일 규모의 생활폐기물을 연료화하고 있다[3]. 국내에서는 '06년도 하반기부터 국내 최초로 강원도 원주시에서 생활폐기물을 연료로 RDF를 생산하는 80톤/일 규모의 시설이 가동되고 있다. 이 시설에서 생산되는 RDF 량은 약 40톤/일로서 대부분 시멘트 공장의 연료로 이용되고 있다[4]. 뿐만 아니라 국내산 RDF를 보조연료로서의 사용 가능성을 검증하기 위해 상용 화력발전소에서 5% 내외로 혼소한 결과도 보고되고 있으며 [5], RDF 전용 보일러에서의 연소 실험[6] 또한 그 보고가 되고 있다. 그러나 아직 국내에서 생산되는 RDF의 연료 특성 및 그 자체에 대한 연소 동역학에 대한 해석은 부족한 실정이다. 이의 동역학 해석은 RDF 전용 연소 보일러의 반응기 설계나 해석에 필요한 자료일 뿐만 아니라, 타 연료와의 혼소시 그 연소 영향을 사전에 예측할 수 있는 자료를 제공할 수 있어 그 중요성은 매우 크다 할 것이다.

이에 본 연구에서는 원주시 생활 폐기물 연료화시설에서 생산된 RDF의 연소 시 반응 특성을 열중량 분석법으로 해석하여 연소 반응 속도를 계산할 수 있는 활성화 에너지, 반응 차수, 반응속도 상수의 빈도인자를 구하였다. 또한 고체상의 반응 특성을 고찰하여 국내산 RDF의 반응 메커니즘을 판단함으로써 연료 투입량 및 전환율에 대한 데이터를 바탕으로 RDF 전용 보일러 및 혼소 보일러의 설계, 제작 및 운영에 관한 기초 자료로 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험

2-1. RDF 시료

본 실험에 사용된 국내산 RDF는 원주시 생활 폐기물 연료화시설에서 생산된 것으로 Fig. 1에 나타난 바와 같이 연간 발열량은 각

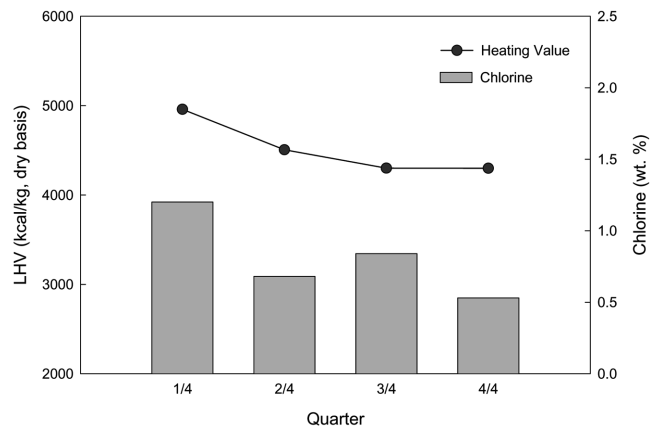


Fig. 1. Quarterly heating value and chlorine fraction of RDF.

분기마다 평균적으로 4,300~5,000 kcal/kg, 염소함유량은 0.5~1.2 wt.%로 비교적 고른 성상을 지닌 것으로 판단된다. 본 연구에 사용된 RDF 시료는 ISO/ASTM 분석 절차에 따라 공업분석(고유수분, 휘발분, 회분, 고정탄소), 원소분석(탄소, 수소, 질소, 산소, 황, 염소)과 발열량 분석을 수행하였으며 이를 Table 1에 나타내었다. RDF 시료는 직경 15 mm, 길이 30~50 mm의 원통형 시료이나 열중량 분석을 위해 250 μ m 이하로 분쇄한 후 기건 시료로 제조한 RDF 시료를 샘플, 정량(약 15 mg)하여 사용하였다.

2-2. 분석장치 및 실험방법

본 실험에 사용된 TGA(Thermo-Gravimetric Analyzer: SDT Q600)는 반응기 내부 직경이 20 mm이고 저울의 정확도는 1 μ g이며 공급된 공기 유량은 100 ml/min으로 연소반응 시 확산 저항 영역을 벗어날 수 있도록 충분히 공급하였다.

열중량 분석 시 승온 속도가 미치는 영향을 파악하기 위해 승온 속도의 변화(10, 20, 30 $^{\circ}$ C/min)를 주어 실험을 수행하였으며, 각 실험을 통해 온도에 따른 시료 무게 감량값 및 DTG(Derivative Thermogravimetry) 값을 구하였다.

한편, RDF 시료는 Table 1에 나타난 바와 같이 휘발분이 50% 이상인 고휘발 연료로써 대부분의 연소반응 과정이 탈휘발 반응에 의해 좌우될 수 밖에 없으며, 이에 본 연구에서는 RDF 시료의 탈휘발 과정에 초점을 두고 전체 연소반응 해석을 수행하였다.

2-3. 실험 이론

일반적으로 고체 가연성 물질의 TGA에서의 연소 반응(건조, 탈휘발 및 화연소) 단계는 $A_{solid} \rightarrow B_{solid} + C_{moisture}$ (건조) $\rightarrow D_{solid} + E_{volatile}$ (탈휘발) $\rightarrow F_{ash} + G_{CO_2}$ (연소)로 나타낼 수 있다. 여기서 A_{solid} 은 초기 시료이고, A_{solid} 가 소멸되면서 발생한 결과물이 $C_{moisture}$, $E_{volatile}$, F_{ash} 및 G_{CO_2} 이다[7]. 이때 열중량 분석기에서 전환율은 식 (1)으로 나타낼 수 있다.

Table 1. Proximate and elementary analysis and Heating value of RDF

Initial Moisture (%)	Volatile Matter (%)	Ash (%)	Fixed Carbon (%)	Heating Value (kcal/kg, D.B)	
1.3~1.6	53.8~62.3	29.8~31.0	5.1~7.4	4,160~4,420	
Carbon (%)	Hydrogen (%)	Oxygen (%)	Nitrogen (%)	Sulfur (%)	Chlorine (%)
36.9~39.2	3.5~5.1	24.0~25.5	0.1~1.1	0.08~0.15	0.56~1.5

$$X = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty} \quad (1)$$

여기서 X는 중합반응의 전환율을 나타내며, W_0 , W_t , W_∞ 는 초기 시료 무게, 반응 중 시료 무게, 반응 후 시료 무게를 나타낸다.

연소 동역학 기본 모델은 식 (2)로 나타낼 수 있다. 일반적으로 시간에 따른 전환율 변화(dX/dt)는 열분해 반응 기작에 의존하는 X의 함수인 $f(X)$ 와 속도상수(k)에 관계한다.

$$\frac{dX}{dt} = kf(X) \quad (2)$$

이때 속도상수 k의 온도의존성은 Arrhenius 표현으로 다음과 같이 표현된다.

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

여기서 A는 반응속도 상수의 빈도인자, E는 활성화에너지, R은 기체상수와 T는 절대온도이다. 식 (3)과 (2)를 결합하면 다음의 식 (4)을 얻을 수 있으며, 이 식을 기본으로 TGA 실험결과를 이용하여 반응속도 분석을 하게 된다.

$$\frac{dX}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(X) \quad (4)$$

본 연구에서는 식 (4)를 기반으로 하여 활성화에너지와 반응빈도인자 및 반응 차수 등을 구할 수 있는 Friedman method, Flynn-Wall-Ozawa method 그리고 Coats Redfern method를 도입하여 RDF 시료의 열중량 반응 분석을 수행하였으며, 각 분석방법에 대한 상세한 내용은 다음에 나타내었다.

2-3-1. Friedman method [8]

이 방법은 미분법으로 식 (4)를 기본으로 양변에 로그를 취하면 식 (5)를 얻을 수 있다.

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = \ln[Af(X)] - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

위의 식으로부터 반응의 전환정도에 따른 활성화에너지(E)는 정해

진 연소 전환율에 따라 $\ln(dX/dt)$ 와 $1/T$ 값들의 직선변화 기울기를 통해 구할 수 있다.

2-3-2. Flynn-Wall-Ozawa method[9,10]

이 방법은 적분법이며, 식 (4)를 기본으로 하여 dX/dt 를 $\beta dX/dt$ 로 전환하여 변수를 분리하고 적분하여, Doyle approximation을 통해 식 (6)을 얻을 수 있다.

$$\log \beta = \log \frac{AE}{g(X)R} - 2.315 - \frac{0.4567E}{RT} \quad (6)$$

여기서 $g(X)$ 는 전환율에 대한 적분 함수이며, β 는 승온속도로 dT/dt 이다.

위의 식으로부터 반응의 전환정도에 따른 활성화에너지(E)는 정해진 연소 전환율에 따라 $\log \beta$ 와 $1/T$ 값들의 직선변화 기울기를 통해 구할 수 있다.

2-3-3. Coats Redfern method[11]

이 방법은 역시 적분법이며, Flynn-Wall-Ozawa 방법에서 Doyle approximation을 $2RT/E \rightarrow 0$ 으로 가정하면 식 (7)을 구할 수 있다.

$$\ln \frac{g(X)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

여기서 $g(X)$ 는 전환율의 적분 함수이다[7]. $g(X)$ 는 반응, 입자크기, 반응 입자의 모양에 제어되는 메카니즘에 영향을 받는다. Table 2는 $g(X)$ 의 12가지의 다른 고체상 반응 메카니즘에 대한 표현을 나타내고 있다. 위의 식으로부터 반응의 전환정도에 따른 활성화에너지(E)와 반응속도 상수의 빈도인자(A)는 정해진 연소 전환율에 따라 $\ln[g(X)/T^2]$ 와 $1/T$ 값들의 직선변화 기울기를 통해 구할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3-1. RDF의 연소 전환 구성 및 특성

국내산 RDF의 승온속도에 따른 열중량 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보듯이 승온 속도에 따라 무게 감량 속도의 차이는 존재하지만, 100 부근에서의 약 5% 내외의 건조 전환율을, 350~600 °C 사이에서 약 90% 내외의 열분해 전환율을, 그리고 600~700 °C 사이에서 5% 내외의 최연소 전환율을 보여주고 있다.

Table 2. Algebraic expression for $g(X)$ for mechanisms of solid state processes[11]

Symbol	$g(X)$	Solid-state processes
Sigmoidal		
A_2	$[-\ln(1-X)]^2$	Nucleation and growth (Avrami equation(1))
A_3	$[-\ln(1-X)]^3$	Nucleation and growth (Avrami equation(2))
A_4	$[-\ln(1-X)]^4$	Nucleation and growth (Avrami equation(3))
Deceleration curves		
R_1	X	Phase boundary controlled reaction (one-dimensional movement)
R_2	$2[-\ln(1-X)]^{1/2}$	Phase boundary controlled reaction (contracting area)
R_3	$3[-\ln(1-X)]^{1/3}$	Phase boundary controlled reaction (contracting volume)
D_1	X^2	One-dimensional diffusion
D_2	$(1-X)\ln(1-X)+X$	Two-dimensional diffusion (Valensi equation)
D_3	$[1-\ln(1-X)]^{1/3}$	Three-dimensional diffusion (Jander equation)
D_4	$[1-(2/3)X]-n(1-X)^{2/3}$	Three-dimensional diffusion (Ginstling-Brounshtein equation)
F_1	$-\ln(1-X)$	Random nucleation with one nucleus on the individual particle
F_2	$1/(1-X)$	Random nucleation with two nuclei on the individual particle
F_3	$1/(1-X)^2$	Random nucleation with three nuclei on the individual particle

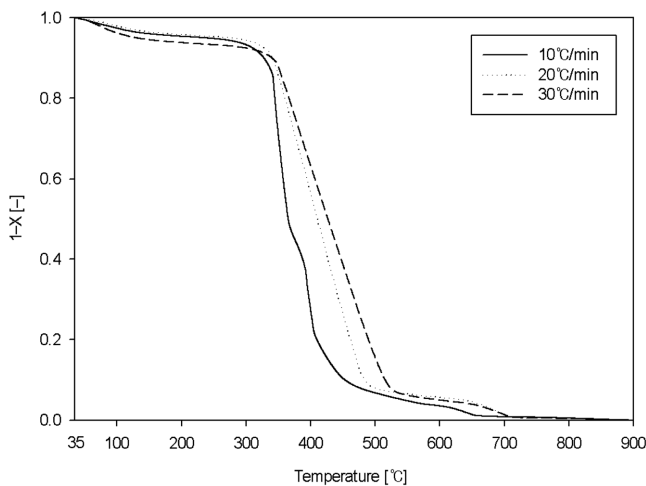


Fig. 2. The curve of conversion versus temperature at various heating rates.

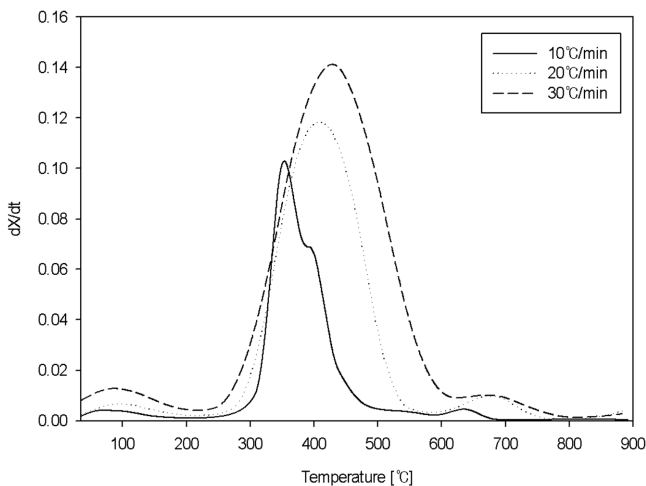


Fig. 3. The curve of rate of conversion versus temperature at various heating rates.

이의 무게 감량 변화 속도를 온도에 따라 Fig. 3에 나타내었으며, 승온 속도가 증가함에 따라 최대 열분해 속도가 나타나는 온도 (350~430 °C)가 증가함을 알 수 있다. 이는 승온 속도가 증가함에 따라 시료표면에 열이 가해지는 시간이 짧아지게 되어 시료의 내부 까지 열분해에 필요한 열이 충분히 전달되지 않기 때문에 최대 반응 속도를 갖는 온도가 점차 고온으로 전이되는 것으로 이해될 수 있다[12,13]. 그러나, Lee 등[13]의 연구결과에 보고된 바와 같이 5~20 °C/min의 승온 속도 범위에서 석탄(아역청탄, 역청탄 및 무연탄)의 최대 열분해 속도를 나타내는 온도가 약 395~705 °C인 것으로 볼 때, RDF의 열분해 최대 반응 속도를 나타내는 온도는 석탄의 그것에 비해 매우 빠른 것을 알 수 있다. 이는 RDF의 탈휘발 반응 속도가 석탄의 그것에 비해 매우 빠르게 이루어지는 것을 의미하며, 이의 전소(single combustion) 및 석탄과의 혼소(co-combustion) 시 초기 RDF의 빠른 열분해 반응이 고려된 연료 투입 및 연소 제어 가 이루어져야 함을 의미한다.

한편, DTG 분석 결과, 앞서 고찰한 Fig. 2에 나타난 바와 같이, RDF의 전체 연소 반응 메커니즘은 세 가지 영역으로 나뉘어 무게 감량이 진행됨을 확인할 수 있으며, 이를 Fig. 4에 승온 속도 20 °C/

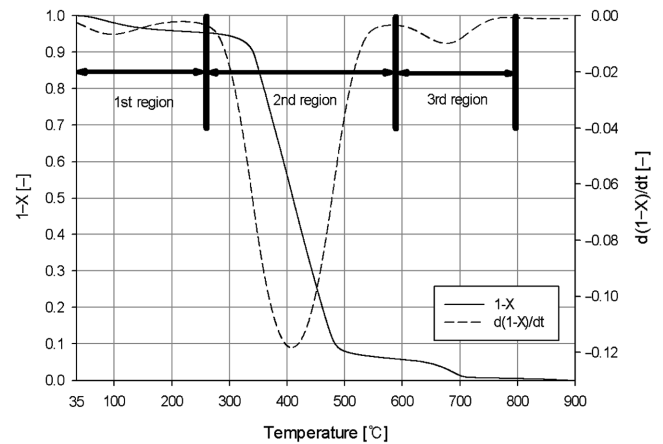


Fig. 4. TG and DTG graph of RDF at 20 °C/min heating rate.

min일 때 기준으로 도시하여 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 첫 번째 영역은 약 35~260 °C에서 발생하였으며, 이는 대부분 수분 건조 단계에서의 무게 감량에 의한 것으로 이해할 수 있다. 가장 많은 무게 감량이 발생한 두 번째 영역은 약 260~600 °C에서 발생하였으며, RDF의 주성분인 휘발분의 탈휘발이 주로 발생한 영역으로 이해된다. 세 번째 영역은 약 600~800 °C에서 발생하였으며, 이는 샘플에서 휘발분이 탈휘발 후 남은 화 연소로부터 기인한 것으로 판단된다. 이에 본 연구에서는 수분 건조 반응에 대한 첫 번째 영역과 화 연소에 의한 세 번째 영역이 전체 연소반응 단계에서 차지하는 비율이 10% 내외이기 때문에 이들 두 단계의 전환율을 제외한 90% 이상의 반응 전환율을 가진 두 번째 영역인 탈휘발 과정에서의 열분해 특성에 대해 자세히 분석하고자 한다.

3-2. 열분해 과정에서의 활성화 에너지(E)

국내산 RDF의 열분해 반응에서의 활성화에너지를 계산하기 위해 Friedman과 Flynn-Wall-Ozawa 방법을 이용하였다.

우선 Friedman 방법을 이용하여 Fig. 5와 같이 0.1~0.90까지 0.05씩 증가시킨 연소 전환율에 따라 $\ln(dx/dt)$ 와 $1/T$ 값들의 직선변화 기울기를 통해 활성화에너지(E) 값을 구하여 Table 3에 그 값과 상관계수를 함께 표시하였다. 다양한 페플라스틱류, 폐합성수지류, 폐

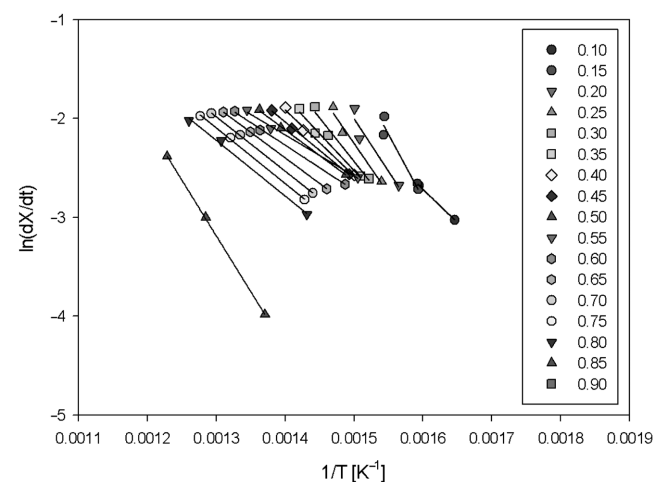


Fig. 5. Kinetic analysis by Friedman's method.

Table 3. Activation Energy and correlation on conversion level of RDF calculated by Friedman method

X	E(kcal/mol)	R ²	X	E(kcal/mol)	R ²
0.1	13.28945	1	0.55	8.261946	0.996
0.15	25.678	0.931	0.6	9.072642	0.999
0.2	21.09995	0.914	0.65	10.26425	1
0.25	20.01704	0.972	0.7	10.92532	1
0.3	17.44288	0.971	0.75	11.17429	0.999
0.35	14.79262	0.987	0.8	11.17648	0.996
0.4	13.23739	0.993	0.85	14.90469	0.979
0.45	11.39545	0.999	0.9	22.41535	1
0.5	10.30538	0.999	Average	13.43842	-

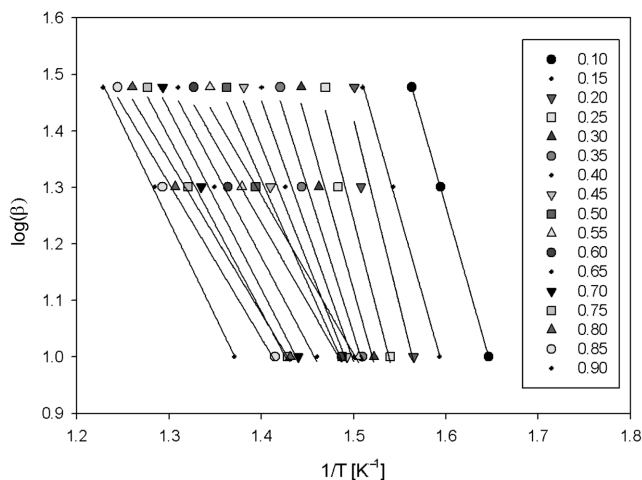


Fig. 6. Friedman calculation of the reaction order and the pre-exponential factor from experimental data.

종이류와 폐목재류가 함유된 RDF이기 때문에 여러 단계의 반응이 활성화에너지로 표현되어 그 값의 변화가 반응 전환율에 따라 변화함을 확인할 수 있었다. 각 반응 전환율(X)에서 활성화에너지 값은 8.26~25.68 kcal/mol의 값을 나타내었으며, 반응 전환율(X)가 0.55일 때 활성화에너지 값이 8.26 kcal/mol로 가장 작은 값을 나타내었다.

또한 Flynn-Wall-Ozawa 방법을 이용하여 Fig. 6과 같이 0.1~0.90 까지 0.05씩 증가시킨 연소 전환율에 따라 $\log\beta$ 와 $1/T$ 값들의 직선 변화 기울기를 통해 활성화에너지(E) 값을 구하였다. 구해진 활성화에너지(E)는 Table 4에 그 값과 상관계수를 함께 표시하였다. 앞서 계산한 결과와 마찬가지로 여러 단계의 반응이 활성화에너지로 표현되어 그 값의 변화가 반응 전환율에 따라 변화함을 확인할 수 있었다. 각 반응 전환율(X)에서 활성화에너지 값은 12.20~28.71 kcal/mol

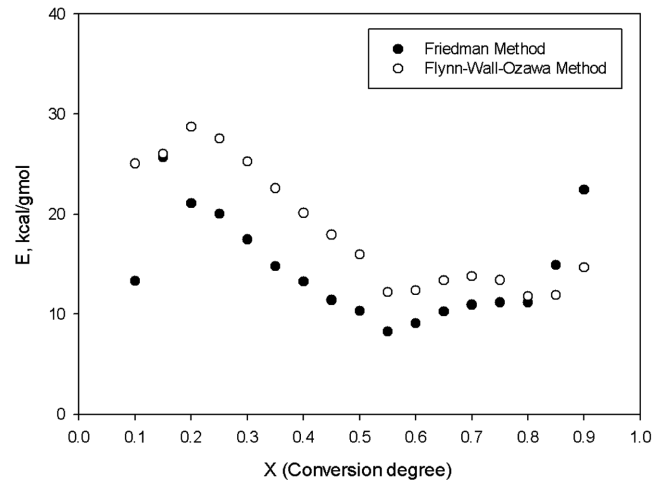


Fig. 7. Kinetic analysis by Flynn-Wall-Ozawa's method.

의 값을 나타내었으며, 반응 전환율(X)가 0.55일 때 활성화에너지 값이 12.20 kcal/mol로 가장 낮은 값을 가짐을 확인할 수 있었다.

두 방법에서 계산한 활성화에너지 값의 평균값은 약 4 kcal/mol 정도의 차이가 존재하였으나, Fig. 7과 같이 유사한 경향을 나타내었으며 특히 반응 전환율(X)이 0.55일 때, 두 방법 모두 가장 낮은 활성화에너지 값을 가짐을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 각각의 방법에서 얻어진 활성화에너지 평균값을 평균하여 계산된 값 (16.42 kcal/mol)을 반응차수(n), 반응속도 상수의 빈도인자(A)와 RDF의 열분해 고체상 반응 메커니즘의 결정할 때 기준값으로 사용하였다[7].

3-3. 반응 차수(n) 및 반응속도 상수의 빈도인자(A) 계산

식 (4)에서 $f(X)$ 를 가장 간단하면서 많이 사용되고 있는 모델을

Table 4. Activation Energy and correlation on conversion level of RDF calculated by Flynn-Wall-Ozawa method

X	E(kcal/mol)	R ²	X	E(kcal/mol)	R ²
0.1	25.05656	0.997	0.55	12.1974	0.971
0.15	26.04158	0.997	0.6	12.38231	0.977
0.2	28.71383	0.929	0.65	13.3695	0.986
0.25	27.54869	0.963	0.7	13.78892	0.991
0.3	25.27584	0.981	0.75	13.40257	0.992
0.35	22.58227	0.985	0.8	11.79278	0.989
0.4	20.11669	0.985	0.85	11.89851	0.992
0.45	17.94609	0.985	0.9	14.66342	0.999
0.5	15.96257	0.983	Average	18.39644	-

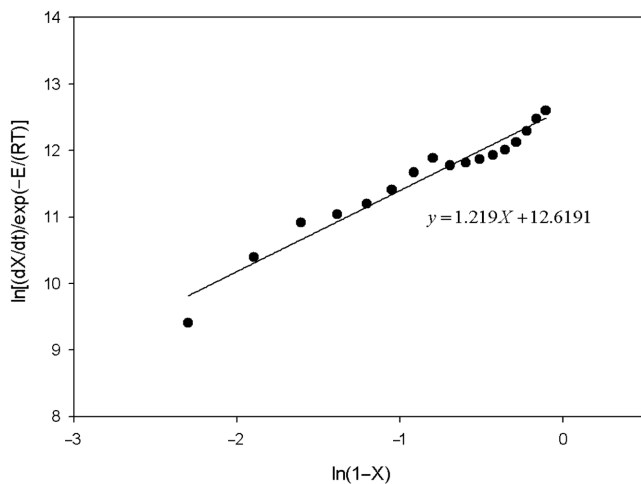


Fig. 8. Activation energies based on the conversion level for thermal decomposition of RDF by Friedman's and Flynn-Wall-Ozawa method.

사용하면 다음과 같다.

$$f(X) = (1-X)^n \quad (8)$$

식 (8)을 (5)에 적용하여 앞서 계산한 활성화에너지 평균값을 반응 차수(n) 및 반응속도 상수의 빈도인자(A)를 계산하는데 이용하였다. Friedman 방법을 이용하여 Fig. 8과 같이 0.1~0.90까지 0.05씩 증가시킨 연소 전환율에 따라 $\ln[(dX/dt)/\exp(-E/RT)]$ 와 $\ln(1-X)$ 값들의 직선 변화 기울기와 절편으로부터 활성화에너지 값을 구하였다. 그 결과 반응 차수는 1.219, 반응속도 상수의 빈도인자는 $3.02 \times 10^5 (s^{-1})$ 을 얻었다.

3.4. RDF의 연소 동역학 메커니즘 결정

RDF의 열분해 반응 메커니즘을 구하기 위해 Coats-Redfern 방법을 이용하여 그 특성을 분석하였다. 식 (7)에 따라, Table 2에 나열되어 있는 모든 $g(X)$ 함수에 대해 Fig. 9와 같이 0.1~0.90까지 0.05씩 증가시킨 연소 전환율에 따라 $\ln[g(X)/T^2]$ 와 $1/T$ 값들의 직선 변화 기울기를 통해 활성화에너지 값을 구하였다. 승온 속도에 따라 활성화에너지 및 상관관계가 큰 차이가 없어서 중간 값인 승온 속

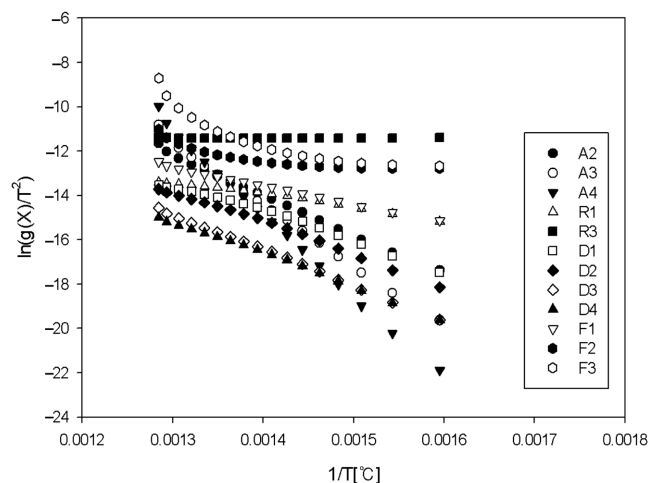


Fig. 9. Curves indicating the solid-state mechanism by using Coats Redfern Method.

Table 5. Activation energies of RDF obtained from the Coats-Redfern method for several solid-state processes at 20 °C/min

Mechanism	E(kcal/mol)	R ²	A(min ⁻¹)
A2	35.95477	0.9977	1.37E+10
A3	55.32802	0.9978	7.66E+15
A4	74.69928	0.9978	4.27E+21
R1	11.20449	0.9792	3.75E+02
D1	25.20112	0.9975	2.47E+04
D2	28.17963	0.9936	1.64E+07
D3	31.92712	0.9987	6.72E+07
D4	29.41356	0.9961	9.53E+06
F1	16.58171	0.9975	2.47E+04
F2	9.982092	0.7447	8.73E+02
F3	22.75512	0.7889	1.72E+07

도(20 °C/min)에 대해서 활성화에너지와 그 상관계수를 구하여 Table 5에 정리하였다. Table 5에서 보듯이 R₁, F₂, F₃는 상관계수가 낮기 때문에 반응 메커니즘에서 제외하였다[14]. 상관계수를 기준으로 사용할 경우, A₂, A₃, A₄, D₁, D₃, F₁ 메커니즘이 높은 선형성 때문에 적합한 것으로 보인다. 하지만 활성화에너지 및 반응속도 상수값을 기준으로 볼 경우에는 F₁ 연소 메커니즘이 가장 적합한 것으로 판단된다. 앞서 Friedman과 Flynn-Wall-Ozawa 방법으로 계산한 활성화에너지 값(16.42 kcal/mol) 및 반응속도 상수의 빈도 인자 값($3.02 \times 10^5 (s^{-1})$)을 기준으로 적용하면, F₁ 연소 메커니즘의 활성화에너지 값(16.58 kcal/mol) 및 반응속도 상수의 빈도 인자 값($2.47 \times 10^4 (s^{-1})$)이 가장 유사한 것으로 보이기 때문이다.

따라서 국내 원주에서 생산되는 RDF의 경우, 개별 입자들 사이에서 하나의 핵에서 핵화되는 반응인 1차 화학 반응(F₁)이 가장 유사한 반응 메커니즘으로 판단되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 국내 원주에서 생산되고 있는 RDF의 열분해 반응성을 분석하기 위해 열중량 분석기(TGA)를 이용하여 비등온 실험(10, 20, 30 °C/min)을 수행하였다. 국내산 RDF의 열중량 분석 결과는 승온 속도에 따라 차이는 존재하지만, 350~700 °C 사이에서 열분해 및 최연소가 완전히 일어나는 것을 확인할 수 있다. 무게 감량 곡선으로부터 RDF의 연소는 세 가지 영역으로 나누어지나 이 중에서 90% 이상의 반응 전환은 열분해로부터 발생하는 것으로 나타나, 본 열분해 반응 특성에 대한 상세 분석을 수행하였다.

열분해 반응의 활성화에너지 값(E)은 Friedman 및 Ozawa-Flynn-Wall의 방법을 통해 각각 14.44, 18.40 kcal/gmol 값을 얻었으며, 반응 차수(n) 및 반응속도 상수의 빈도인자(s^{-1})은 Friedman의 방법을 통해 1.219, $3.02 \times 10^5 (s^{-1})$ 값을 얻었다. Coats Redfern의 방법을 통해 열분해 고체상 반응 메커니즘을 구한 결과, 개별 입자들 사이에서 하나의 핵에서 핵화되는 반응인 $g(X) = -\ln(1-X)$ 의 적분 형태를 가지는 1차 화학 반응(F₁)이 가장 유사한 반응 메커니즘으로 판단되었다.

감 사

본 연구는 한국동서발전(주)의 연구지원으로 수행된 결과로 이에 감사드립니다.

사용기호

- A : pre-exponential factor[min^{-1}]
 B_{solid} : starting material
 C_{solid} : solid product during the disappearance of B_{solid}
 D_{gas} : gas product during the disappearance of B_{solid}
 E : activation energy[kcal/mol]
 $f(X)$: function of X, depending on the particular decomposition mechanism
 $g(X)$: integral function of conversion
 n : decomposition orders
 R : gas constant[$1.987 \times 10^{-3} \text{kcal/mol} \cdot \text{K}$]
 R^2 : square of regression coefficient
 t : reaction time[min]
 T : absolute temperature[K]
 W_0 : initial weight of the sample[mg]
 W_t : weight of the sample at time t [mg]
 W_{∞} : weight of the sample at equilibrium[mg]
 X : degree of decomposition
 β : heating rate[$^{\circ}\text{C/min}$]

참고문헌

1. KEMCO Renewable Energy Center: 2007 Renewable Energy Statistics, 3-15(2009).
2. MOCIE Report, The Study of 10-year National Basic Plan for New & Renewable Energy Technology Development, Dissemination, 53-57(2003).
3. New and Renewable Energy Report, *Waste Energy*, 13-31(2005).
4. Choi, Y. S., "Coal/RDF Co-combustion in the Circulation Fluidized Bed Coal Boiler," *Journal of Korea Society of Waste Management*, **24**(7), 598-603(2007).
5. Kim, D. W., Lee, J. M. and Kim, J. S., "Co-combustion of Refused Derived Fuel with Anthracites in a CFB Boiler," 20th *International Conference on FBC*, 262-270(2009).
6. Bae, D. H. and Shun, D. W., "Development of Circulating Fluidized Bed Boiler for Refused Derived Fuel," 31th KOSCO Symposium, 71-77(2005).
7. Sun, J. T., Huang, Y. D., Gong, G. F. and Cao, H. L., "Thermal Degradation Kinetics of Poly(methylphenylsiloxane) Containing Methacryloyl Groups," *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 339-346(2006).
8. Friedman, H. L., "Kinetics of Thermal Degradation of Char-forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic," *J. Polym. Sci.*, **6**(1), 183-195(1964).
9. Ozawa, T., "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data," *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **38**(11), 1881-1886(1965).
10. Flynn, J. H. and Wall, L. A., "General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers," *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A, Physics and chemistry*, **70A**(6), 487-523(1966).
11. Coats, A. W. and Redern, J. P., "Kinetics Parameters from the Thermogravimetric Data," *Nature(Lond)*, **201**, 68-69(1964).
12. Shin, I. S., Kim, U. Y., Sung, M. S., Kang, Y., Yoon, B. T. and Choi, M. J., "Investigation on Pyrolysis Characteristics of Waste Polystyrene Plastics(Yakult Bottles) Using TGA," *Journal of Korea Society of Waste Management*, **25**(1), 36-42(2008).
13. Lee, J. M., Kim, D. W. and Kim, J. S., "Reactivity Study of Combustion for Coals and Chars in Relation to Volatile Content," *KJChE*, **26**(2), 489-495(2008).
14. Yorulmaz, S. Y. and Atimtay, A. T., "Investigation of Combustion Kinetics of Treated and Untreated Waste Wood Samples with Thermogravimetric Analysis," *Fuelsci. Technol. Int.*, **90**, 939-946(2009).