

석탄과 종이류 폐기물의 공동액화

정 현, 이 호태, 권 규혁*, J.W. Tierney**, I. Wender**

한국에너지기술연구소, 조선대학교 화학공학과*, University of Pittsburgh**

Coproprocessing of Lignocellulosic Wastes and Coal

Heon Jung, Hotae Lee, Kyu Hyuk Kwun*, J.W. Tierney**, I. Wender**

Korea Institute of Energy Research, Chosun University*, University of Pittsburgh**

서론

현재 국내에서는 연간 약 2천2백만톤(1994년)의 생활쓰레기가 발생되며 이 중 18.8%를 종이류가 차지하고 있다. 이 폐지는 약 44%가 회수되어 재사용된다[1, 2]. 폐지의 경우 계속되는 재사용으로 섬유분의 길이가 점점 짧아져서 저급으로 용도가 변하다가 어느 한계에 이르면 재사용이 불가능해진다. 재사용되지 않는 폐지는 일부 소각되고 있으며 대부분 매립되고 있다. 종이류는 중량에 비해 부피가 크므로 상당히 많은 매립지를 필요로 한다. 종이류는 셀룰로즈나 리그닌(lignin)이 주성분인 유기물로 다른 형태의 에너지로 전환이 가능하다.

직접소각(direct combustion), RDF(refuse-derived fuel) 소각, 가스화, 열분해, biodegradation 및 직접액화 등이 유기물을 열에너지나 액체연료로 전환하는 방법으로 본 연구에서는 석탄에 많이 응용되고 있는 직접액화법을 적용하여 종이류 및 lignocellulose 폐기물과 석탄과의 공동액화를 검토하였다. 석탄의 직접액화(direct liquefaction)는 분자량이 큰 물질을 고온, 고압에서 수소를 첨가하여 분자량이 작은 기름성분으로 전환하고 이 생성물을 연료유로 정제시키는 방법이다. 석탄과 폐기물을 공동액화하면 폐기물의 자원화 및 매립지 부족의 해소 외에도 석탄만의 액화공정이나 폐기물만의 액화공정에서 찾아볼 수 없는 장점이 있다. 우선 액화공정의 크기를 경제적인 규모로 세울 수 있고, 쓰레기의 수거가 날씨 등의 이유로 불규칙할 때에도 정상적으로 공장의 가동이 가능하며 석탄의 회분이 쓰레기에 포함된 중금속을 제거할 수도 있다[3]. 또한 최근 리그닌과 석탄을 공동액화한 연구결과에 의하면 리그닌이 석탄의 액화수율을 향상시키는 synergy 효과도 경우에 따라 있다는 보고도 있다[4-6].

석탄의 직접액화는 약 400-450°C에서 진행되는 데 이 온도에서는 거대분자인 석탄이 분해되어 생성된 free radical이 수소화 되어 분자량이 적은 물질로 변하고 생성물의 H/C의 비가 상승하며 크게 두 가지의 반응조건에서 연구되고 있다. 첫 번째는 석탄이 기체수소, 수소전달용매 및 수소화촉매의 혼합물에서 분해되는 것으로 이를 경로A라 하고, 두 번째로 석탄이 물, 일산화탄소 및 알칼리촉매 혼합물에서 분해되는 경로B가 있다. 경로B에서는 CO가 알칼리의 hydroxide(OH⁻) 이온과 반응하여 formate 이온(HCOO⁻)을 형성하고 이 HCOO⁻가 hydride 이온을 석탄 radical에 제공하여 hydro coal(coal H)과 이산화탄소로 전환되며, 물이 알칼리 이온과 반응하여 hydroxide 이온을 재생하고 수소 이온을 hydro coal에 제공하는 반응기구를 통하여 물로부터 수소가 석탄에 전달되는 것으로 알려져 있으며 이를 Costeam공정이라고도 부른다[7, 8].

이 연구의 궁극적인 목표는 폐기물에 포함된 모든 유기물질(폐지, 폐플라스틱, 폐타이어, 나무류, 슬러지 등)을 분류하지 않고 한꺼번에 석탄과 공동액화하여 폐기물의 자원화의 한 공정을 완성하는 것으로 제 1단계로 lignocellulose 폐기물과 석탄과의 액화를 위의 두 반응조건에서 검토하였다.

실험

대상 시료로 석탄은 미국 Argonne Coal Sample Bank에서 입수한 Wyodak 역청탄(subbituminous)을 사용하였고, lignocellulose 폐기물로는 복사용지, 신문지, 순면, 리그닌(steam exploded Aspen) 및 옥수수대(corncoobs) 등이다. Lignocellulose 시료의 리그닌 함량은 ASTM D1106 방법에 의해 측정하였다.

경로A반응은 42cc microautoclave에 3g의 시료와 12g의 수소전달용매인 tetralin 그리고 수소화촉매로 5,000ppm의 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 를 황과 같이 사용하였고, 상온에서 6.9MPa의 수소를 채워서 회분식으로 1시간 반응시켰으며 반응온도인 400°C에서는 반응압력이 14.5MPa에 도달하였다.

경로B반응은 물질전달속도의 제한이 심해서 교반기가 있는 300cc autoclave에서 수행됐으며 8g의 시료, 24g의 물 그리고 1.02g의 Na_2CO_3 를 촉매로 사용하고, 상온에서 4MPa의 CO를 충전하여 회분식으로 1시간 반응시켰고 400°C에서는 반응압력이 29MPa에 도달하였다.

반응이 종료한 후 비휘발성 물질은 THF(tetrahydrofuran)에 용해되고 THF에 용해되지 않는 부분을 정량하여 회분을 고려하여 전환율을 계산한다. THF에 용해된 부분은 다시 펜탄으로 용해하여 아스팔텐(asphaltene; THF에는 용해되나 펜탄에는 용해되지 않는 고분자 탄화수소)과 유분(C_6 이상)으로 분리되어 각기 정량되며 물질수지로 가스(C_5 이하 및 물)성분이 계산된다. 경로A 반응에서는 tetralin과 유분의 분리가 불가능하므로 유분과 가스를 함께 계산하였다. 반응 후 기체의 조성은 가스크로마토그래프로 분석하였다.

결과 및 토론

1) 경로 A($\text{H}_2/\text{tetralin}/\text{Mo}$): <표 1>에 복사용지, 신문지, Wyodak 석탄의 단독액화 결과 및 석탄과 폐지와와의 공동액화 결과를 나타내었다. 복사용지 및 신문지의 전환율은 95% 이상이었고 각각 10% 및 18%의 아스팔텐 외에 다량의 유분+가스가 생성되었다. 복사용지는 7%의 회분을 제외한 나머지 전부가 셀룰로즈($[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$)이고 신문지는 23.6%가 리그닌(대략 $[\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3]_n$)이고 나머지가 셀룰로즈이다. 따라서 리그닌이 많이 포함된 신문지로부터 고분자물질인 아스팔텐이 더 많이 생성되었고, 또한 이들 시료에 다량 포함된 산소는 대부분 수소와 반응하여 물로 전환, 제거되어 가스로 발생된다. Wyodak 석탄의 전환율은 86%에 이르고 그중 40%가 아스팔텐으로 전환되었다. <표 1>의 마지막 두 줄은 공동액화의 결과에서 석탄만의 전환율 및 수율을 나타냈다. 이는 폐지류가 단독액화 시 100%에 이르는 높은 전환율을 보이므로 이들 폐지류가 공동액화반응에서 단독액화 때와 같은 전환율 및 수율을 얻는다는 가정 하에 전체 전환율 및 수율로부터 산출한 것이다. 복사지를 석탄에 첨가한 결과 석탄의 전환율이 6% 정도 상승함을 알 수 있었고 이 전환율의 증가는 아스팔텐 수율 증가로 나타나는 synergy효과를 보인다. 그러나 리그닌이 포함된 신문지를 첨가한 경우에는 석탄 전환율의 증가는 거의 없었고 아스팔텐의 수율이 증가하는 것을 알 수 있었다. 리그닌이 열분해 되면 phenoxy radical($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot$)이 생성되어 석탄의 탄소-탄소 결합을 분해하는 촉매작용을 하여 synergy효과를 유발한다고 알려져 있다[9]. 그러나 반응온도가 400°C와 같은 높은 온도에서는 radical이 서로 재결합하여 고분자물질을 형성하므로 synergy효과가 감소한다는 보고도 있다[10]. 본 연구의 반응온도가 400°C이므로 신문지에 함유된 리그닌의 재결합(recombination)이 신문지를 석탄에 첨가했을 때의 미미한 synergy효과를 보이는 이유로 추측할 수 있다.

2) 경로 B($\text{CO}/\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3$): <표 2>에 경로B의 반응조건에서 순면, 복사용지, 신문지, 옥수수대 및 Wyodak 석탄의 단독액화 결과를 나타내었다.

Lignocellulose 폐기물의 경로 B에서의 전환율은 경로 A에서와 같이 100%에 이
르나, 아스팔텐의 수율은 경로A에서보다 낮음을 알 수 있었다. 이는 경로B가 경
로A에 비해 분해능력이 뛰어나다는 시사한다. 석탄도 같은 경향을 보여주고 있다.
특기할 사항은 경로B에서 tetralin 용매를 사용하지 않으므로 유분의 수율을 측
정할 수 있고 가스성분의 수율은 물질수지를 이용하여 추정할 수 있다는 것이다.
표에서 보는 바와 같이 이들 lignocellulose 폐기물에 포함된 산소가 액화반응에
서 물이나 이산화탄소 등으로 전환되어 가스성분의 수율이 높음을 알 수 있다.
또한 이들 폐기물의 리그닌 함량이 높아짐에 따라 반응생성물 중 유용한 아스팔
텐과 유분의 수율이 증가하고 가스성분은 감소함을 알 수 있다.

<표 3>은 lignocellulose 폐기물과 석탄과의 공동액화 결과를 나타낸 것으로
경로 A에서와 같이 전체 전환율 및 수율에서 석탄만의 결과만을 산출하여 나타
내었다. 이들 폐기물의 첨가에 따른 석탄 전환율의 상승은 크지 않았고, 아스팔
텐의 수율도 석탄의 단독액화 때와 큰 차이가 없었다. 그러나 옥수수속을 제외한
폐지 및 의류에 사용되는 면이 석탄으로부터 유용한 유분의 수율을 5% 이상 증
가시키는 synergy효과를 보여주고 있다. 이러한 synergy효과의 정확한 이유는
알 수 없으나 전술한 바와 같이 lignocellulose로부터 생성된 phenoxy radical이
석탄분해에 관여한다는 설명이 가능하고 실제로 lignocellulose로부터 생성된 유
분을 질량분석기로 분석한 결과 상당량의 phenol계의 물질이 존재함을 알 수 있
었다. 30%의 리그닌이 함유된 옥수수 속의 공동액화 경우 비슷한 조성의 신문지
와는 다른 결과를 보여주었다. 즉, 석탄의 유분이 감소하고 가스성분이 증가하
였다. 현재로서는 옥수수속에 포함된 리그닌과 셀룰로스가 신문지의 것과 다르기
때문이라고 추측하고 있다.

결론적으로 lignocellulose 폐기물과 Wyodak 석탄을 공동액화하면 두 가지의
액화경로에서 석탄의 전환율 증가 또는 유분 수율의 증가 등의 synergy 효과를
보여줌을 알 수 있었다.

<표 1> 경로A(초기수소압력=6.9MPa, tetralin, 5,000ppm Mo), 400°C에서 1시간
동안 단독 및 공동액화 후 전환율 및 생성물 수율.

반응물	전환율(%)	아스팔텐(%)	유분 및 가스(%)
복사지	98.6	10.2	88.4
신문지	95.5	18.0	77.5
Wyodak 석탄	86.0	39.9	46.1
석탄(50%) + 복사지(50%)	91.7'	44.0'	47.7'
석탄(50%) + 신문지(50%)	86.7'	49.1'	37.6'

+ 전환율 및 수율은 석탄만의 것을 계산한 것임.

<표 2> 경로B(초기CO압력=4MPa, 물 24g, 1.02g의 Na₂CO₃), 400°C에서 1시간동
안 단독액화 후 전환율 및 생성물 수율.

반응물	리그닌함량(%)	전환율(%)	아스팔텐(%)	유분(%)	가스(%)
순면	0	97.4	4.5	16.1	76.8
복사지	0	97.4	3.0	16.8	77.6
신문지	23.6	98.8	13.6	17.0	68.2
옥수수속	29.7	100	10.1	22.8	67.1
석탄	0	90.0	28.6	31.3	30.1

<표 3> 경로B(초기CO압력=4MPa, 물 24g, 1.02g의 Na_2CO_3), 400°C에서 1시간동안 공동액화 후 계산된 석탄만의 전환율 및 생성물 수율.

공동반응물	리그닌함량(%)	전환율(%)	아스팔텐(%)	유분(%)	가스(%)
순면	0	94.5	30.0	37.9	26.6
복사지	0	89.2	31.1	34.7	23.4
신문지	23.6	92.9	26.4	36.4	28.5
옥수수속	29.7	91.6	29.5	25.9	36.2
석탄	0	90.0	28.6	31.3	30.1

참고문헌

1. 김지태: 월간폐기물, 12월, 65(1995).
2. 지재성, 유영석: 월간폐기물, 1월, 64(1996).
3. Miller, T. J., Panvelkar, S. V., Wender, I., Tierney, J.W. and Shah, Y. T.: *Fuel Processing Technol.*, **23**, 23(1989).
4. Coughlin, R. W. and Davoudzadeh, F.: *Nature*, **303(30)**, 789(1983).
5. Akash, B. A., Muchmore, C. B. and Lalvani, S. B.: *Fuel Processing Technol.*, **37**, 203(1993).
6. Lalvani, S. B., Muchmore, C. B. Koropchak, J. A., Akash, B. A., Chavez, C. and Rajagopal, P.: *Fuel*, **70**, 1433(1991).
7. Appell, H. R., Miller, R. D. and Wender, I.: "On the Mechanism of Lignite Liquefaction with CO and H₂O," presented before Division of Fuel Chemistry, ACS National Meeting, April 10-14, 1972.
8. Ross, D. S., Blessing J. E., Nguyen, Q. C. and Hum, G. P.: *Fuel*, **63**, 1206(1984).
9. Coughlin, R. W. and Davoudzadeh, F.: *Fuel*, **65**, 95(1986).
10. Larsen, J. W., Sams, T. L. and Rodgers, B. R.: *Fuel*, **60**, 335(1981).