

TGA를 이용한 PET의 열분해와 연소반응 속도론

이동균, 곽 현, 오세천¹, 배성렬*
 한양대학교 화학공학과, ¹천안공업대학 환경공학과
 (bae5272@hanyang.ac.kr*)

Kinetic Study of Pyrolysis and Combustion reaction of PET by using TGA

Dong-Gyu Lee, Hyun Kwak, Sea-Cheon Oh¹, Seong-Youl Bae*

Department of Chemical Engineering, Hanyang University

¹Department of Environmental Engineering, Cheonan National Technical College
 (bae5272@hanyang.ac.kr*)

서론

고분자 물질 특히 플라스틱은 가볍고 단단하며 성형이 쉽고 부식되지 않기 때문에 산업, 유통, 소비 등의 각 분야에서 널리 사용되어 왔으며 그 용도가 점차 확대되어 계속적으로 소비량이 증가하고 있다. 특히 PET(PolyEthyleneTerephthalate)는 유리병과 알루미늄 캔을 대신하는 용기로써 최근 갑작스런 수요와 발생량을 보이고 있기에 이에 대한 연구가 시급한 실정이다. 지금까지 폐플라스틱의 처리는 일부 물리적 및 화학적 방법에 의해 재생되고는 있으나 대부분 매립 또는 일부 소각에 의해 처리되고 있다. 그 중 고분자 폐기물을 석탄과 유사한 발열량을 보이는 RPF(Refuse Plastic Fuel)로 만들어 보조연료로 사용하면 경제적, 환경적 및 에너지 차원에서 많은 이득을 볼 수 있다. 그러나 폐플라스틱은 소각할 때 불완전 연소와 국부적 연소에 따른 매연과 유독성 가스의 발생이 심하고 높은 발열량과 부식성 가스의 발생에 의해 소각로의 수명이 크게 단축되는 등 소각처리에 있어서 많은 어려움과 제약이 따르고 있다. 그러므로 아직 해결되어야 할 문제들이 많이 남아 있는 실정이며 폐플라스틱의 연소에 관한 속도론적 연구는 보다 상세한 열적흐름거동뿐만 아니라 정확한 연소로의 성능 평가에 반드시 필요한 부분이다. 특히 RPF가 보조 연료로서 사용되는 연소로를 제작하고 유지하기 위해서는 이들에 대한 열적 특성 연구가 반드시 선행되어야 한다. 그러나 현재까지 고분자 물질의 속도론적 연구는 대부분 산소를 배제한 질소분위기에서의 열분해에 대하여 수행되어 왔으며 산소분위기에서의 연구는 매우 미비한 상황이다.

본 연구는 RPF 전용연소반응기 제작과 유지에 활용되는 중요 인자인 RPF의 활성화 에너지(Activation Energy)를 구하기 위하여 수행되었다. RPF는 단일 물질로 이루어진 것이 아니라 미확인 물질들이 상당히 많이 포함되어 있어서 정확한 kinetic 연구를 통한 활성화 에너지를 구하는 것은 사실상 불가능하였다. 그러나 RPF는 폐플라스틱의 함량이 60% 이상을 차지하고 있고 폐플라스틱의 발열량이 다른 물질들 보다 상대적으로 높기 때문에 RPF의 성질은 곧 폐플라스틱의 성질에 의해 지배된다고 생각할 수가 있었다. 따라서 3대 최대 발생 고분자폐기물 중의 (2003년 환경부고시) PET를 주 원료로 선정하여 이들의 활성화 에너지 및 반응 차수, 빈도 인자등을 각각 구하였다. 질소 분위기의 열분해뿐만 아니라 Air(O₂ 21%) 분위기의 연소반응에서의 열적 특성연구도 수행되었다. PET외에 PP(PolyPropylene)와 LDPE(LowDensityPolyEthylene)에 대한 연소 반응 속도론은 이미 발표한 바 있다.

이론

분해 과정에서 전환율에 대한 속도식은 Arrhenius 형태의 n차식으로 가정하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1-\alpha)^n \exp(-E/RT) \quad (1)$$

여러 가지 성분들로 구성된 물질의 경우는 2단계 이상의 결과를 보이는데 이에 대한 계산은 Serageldin이 제시한 방법에 의해 각 구간에서의 활성화 에너지를 E_n 라고 하면 총괄 활성화 에너지는 식(2)와 같이 계산될 수 있다. M_n 은 각 구간의 온도범위에서 반응한 PET의 중량 분율.

$$E = E_1M_1 + E_2M_2 + E_3M_3 + \dots + E_nM_n \quad (2)$$

1. Kissinger Method

식 (1)과 (3)를 통한 아래의 결과 식에서 $\ln(\beta/T_m^2)$ 와 $1/T_m$ 을 도시함으로써 활성화 에너지를 얻을 수 있다.

$$\beta = dT/dt \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{RA}{E}\right) - \frac{E}{R} \frac{1}{T_m} \quad (4)$$

2. Chatterjee-Conrad Method

식(1)를 대수형태로 변환하고 반응차수를 가정한 후 $\ln(d\alpha/dt) - n\ln(1-\alpha)$ 를 $1/T$ 에 대해서 plot하여 기울기로부터 각 가정된 반응차수에 대한 활성화 에너지를 구하였다.

$$\ln(d\alpha/dt) - n\ln(1-\alpha) = \ln A - \left(\frac{E}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (5)$$

3. Ozawa Method

$$\log F(\alpha) \approx \log\left(\frac{AE}{R}\right) - \log \beta - 2.315 - 0.4567 \left(\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

식(6)으로부터 일정한 전환율에 대하여 $\log \beta$ 와 $1/T$ 의 관계를 도시하여 기울기로부터 각 전환율에서의 활성화 에너지 값을 구할 수 있다.

4. Coats-Redfern Method

반응 차수를 가정한 후 다음의 관계식을 도시하여 기울기로부터 활성화 에너지의 값을 구할 수 있다.

$$Y = -\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] \quad \text{vs.} \quad \frac{1}{T}, \quad n \neq 1 \quad (7)$$

$$Y = -\ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] \quad \text{vs.} \quad \frac{1}{T}, \quad n = 1 \quad (8)$$

실험

본 실험에서는 KP케미칼에서 제조한 흰색의 pellet 모양인 PET SSP Resin이 사용되었다. TGA(Thermogravimetric analysis)실험은 Purge gas로 Air(O₂ 21%)와 질소(N₂)가 사용되어 연소반응 및 열분해 분위기로 수행되었다. 이 때의 분석 조건을 Table 1에 나타내었다. 반응 특성 검토에서 중요한 요소인 반응차수, 빈도인자 및 활성화 에너지들은 TGA 및 DTG분석을 통하여 미분법인 Kissinger, Chatterjee-Conrad, Friedman, Freeman-Carroll, Flynn-Wall와 적분법인 Ozawa, Coats-Redfern방법들을 적용하여 계산하였다. 각각의 방법에

따른 연소 및 열분해 반응의 활성화 에너지값을 구하여 비교 분석하였다.

Table 1. Experimental conditions for TGA measurement

Item	Condition
Scan temperature	Room temperature ~ 800°C
Heating rate	10, 20, 30, 40°C/min
Purge rate	50ml/min
Purge gas	Air (O ₂ 21%) & N ₂
Sample weight	14.5 ~ 15.5mg

결과 및 토론

1. TGA and DTG analysis

PET의 TGA/DTG분석을 통하여 가열 속도가 증가함에 따라 분해 시작 온도와 분해속도가 증가함을 알 수 있었다. 다만 연소반응의 경우에는 그 증가 속도가 큰 폭으로 증가하는 경향을 보였다. 연소반응의 분해 시작점은 가열속도별로 317.9°C~374.1°C로 364.6°C~390.3°C의 시작점을 가지는 열분해에 비해 낮은 온도를 보였으며 DTG결과에 따른 최고 분해 속도때의 온도(T_m) 또한 낮게 나타났다. 이는 활성화 에너지가 열분해에 비해 연소 반응 시 낮은 결과값을 보일 것을 예상할 수 있게 해 준다. 아울러 연소반응과 열분해의 가장 뚜렷한 차이점이 나타났는데, 열분해는 1단계의 분해 곡선을 보이는 반면 연소 반응에서는 2단계의 분해 곡선을 나타내었다. 열분해의 경우 1단계 반응으로 가열속도에 따라 505.8°C~523.0°C에서 반응이 종결되었고, 최고 분해 속도 온도(T_m)은 가열속도에 따라 435.7°C~459.6°C임을 보였다. 반면 연소반응의 결과에서는 열분해가 종료되는 시점에서 다시 분해가 일어나서 가열속도에 따라 563.7°C~676.2°C에 최종적으로 반응이 종결됨을 보였다. 열분해는 종료 후에 최종 잔재물이 약11% 남는 것을 확인할 수 있었지만, 연소 반응에서는 종료 후 어떤 최종 잔재물도 발견할 수 없었다. 즉, 100%분해반응이 일어났다고 볼 수 있었다. 따라서 연소반응의 두 번째 단계의 분해는 열분해가 종료된 후의 최종 잔재물이 다시 Air(O₂ 21%)에 의해 연소되었음을 나타낸다. 연소반응의 1단계 최고 분해속도 온도(T_m)는 가열속도에 따라 423.9°C~446.5°C으로 나타났고 2단계에서는 478.9°C~586.3°C으로 최고 분해 속도 온도(T_m)를 보였다. 따라서 연소반응의 kinetic 연구는 serageldin이 제시한 식(2)의 방법에 의해 단계별 활성화 에너지를 계산한 후 각 구간의 온도범위에서 반응한 PET의 중량 분율에 따른 총괄 활성화 에너지를 산출해 내었다. 또한 PET의 DTG곡선에서 열분해에 비해 분해 시작 온도부터 최고 분해 속도에 이르는 온도(T_m)구간에 많은 노이즈가 발견되었는데, 이는 산소가 반응에 직접적으로 참여하여 빠른 연소반응을 촉진시키는데 인한 현상이라고 판단되어진다. 더구나 열분해 반응에서는 가열속도에 따라 시작점과 최고점, 종료점의 온도 차이가 크지 않았지만, 연소반응의 경우에는 그 차이가 상당히 많이 나타났다. 이 결과 역시 비활성기체인 N₂에 비해 활성인 Air(O₂ 21%)가 분해 반응에 상당히 영향을 미친다는 사실을 알 수 있게 한다. 따라서 실제 연소로에서는 N₂보다는 Air를 사용하기 때문에 연소반응에 대한 열적특성 연구가 반드시 필요함을 본 실험 결과로 알 수 있었다.

Fig. 1~4에 가열속도에 따른 열분해와 연소반응의 TGA와 DTG곡선을 나타내었다.

2. Kinetic analysis

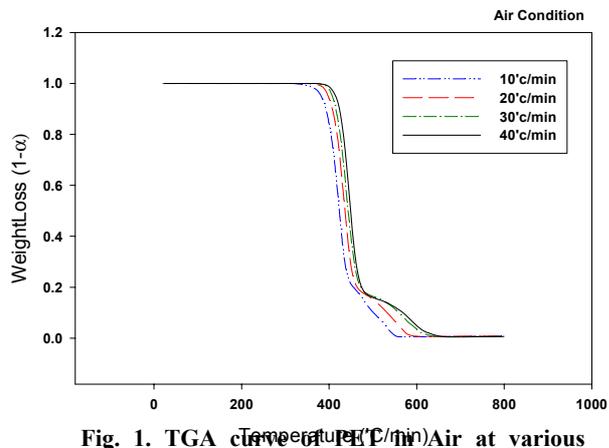


Fig. 1. TGA curve of PET in Air at various heating rates

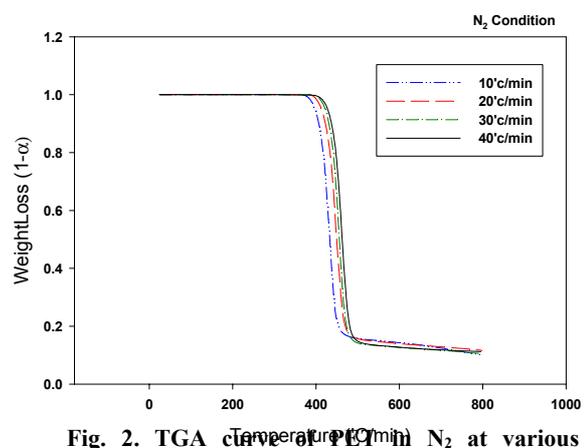


Fig. 2. TGA curve of PET in N₂ at various heating rates

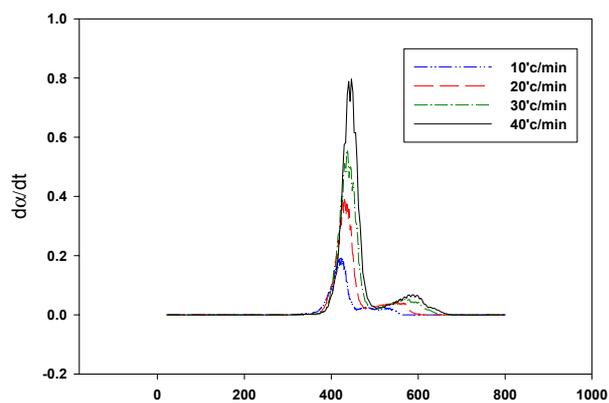


Fig. 3. DTG curve of PET in Air at various heating rates

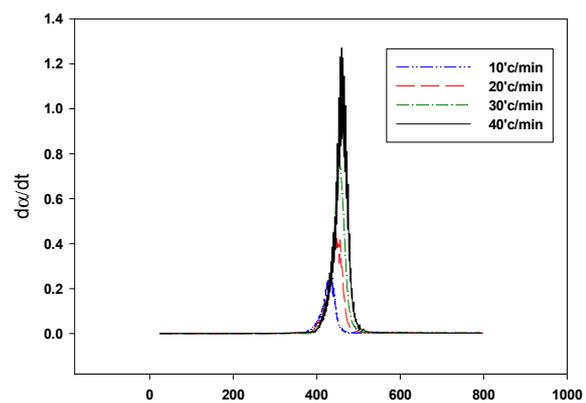


Fig. 4. DTG curve of PET in N₂ at various heating rates

참고문헌

- [1] M. A. Serageldin and W. P. Pan, "Thermochim Acta", **71**, 1 (1983).
- [2] S. J. Chiu and W. H. Cheng, "Thermal degradation and catalytic cracking of poly (ethylene-terephthalate)", *Polym. Degrad. Stab.*, **63**, 407-412 (1998).
- [3] M. S. Kim, S. C. Oh, H. P. Lee, H. T. Kim, K. O. Yoo, H. E. Ryu, W. T. Kwon, and B. H. Lee "A study on the pyrolysis and combustion characteristics of waste wire", *J. Korean Solid Wastes Eng. Soc.*, **17(6)**, 714-724 (2000).
- [4] A. N. Garcia and R. Font, "Thermogravimetric kinetic model of the pyrolysis and combustion of an ethylene-vinyl acetate copolymer refuse", *Fuel*, **83**, 1165-1173 (2004).
- [5] Y. S. Kim, Y. S. Kim, K. M. Kim, S. U. Jeong and S. H. Kim, "Thermal Decomposition Kinetics of Polymeric Wastes Using a Nonisothermal Thermogravimetric Method", *J. Ind. Eng. Chem.*, **9(3)**, 219-224 (2003).