

## TGA를 이용한 LDPE와 PP의 연소반응 속도론

이동규, 곽 현, 황규철<sup>1</sup>, 배성렬\*  
 한양대학교 화학공학과, <sup>1</sup>에너지관리공단  
 (bae5272@hanyang.ac.kr \*)

### Kinetic Study of Combustion reaction of LDPE and PP by using TGA

Dong-Gyu Lee, Hyun Kwak, Gyou-Cheol Hwang<sup>1</sup>, Sung-Youl Bae\*  
 Department of Chemical Engineering, Hanyang University  
<sup>1</sup>Korea Energy Management Corporation  
 (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. 또한 소재 산업의 발전으로 인하여 단일 플라스틱이 아닌 복합 플라스틱이 개발되어 상용화됨으로써 폐기물로서의 폐플라스틱의 발생량 증가와 더불어 기술적 처리까지 요구되고 있다. 지금까지 폐플라스틱의 처리는 일부 물리적 및 화학적 방법에 의해 재생되고는 있으나 대부분 매립 또는 일부 소각에 의해 처리되고 있다. 그러나 최근에는 환경오염 및 에너지 회수 측면 때문에 고분자 물질을 함유한 고형 폐기물의 처리방법으로 열분해나 소각이 많은 주목을 받게 되었으며 이에 대한 연구가 활발하게 진행 중에 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. 그러나 고분자 물질의 속도론적 연구는 대부분 산소를 배제한 질소분위기에서의 열분해 반응에 대하여 이뤄지고 있으며 산소분위기에서의 연구는 매우 미비한 상황이다.

본 연구는 RPF(Refuse Plastic Fuel) 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 본 연구에서는 국내 폐플라스틱의 성상별 발생량을 조사하여(2003년 환경부고시) 가장 많이 발생하는 폐플라스틱의 종류(LDPE, PP)를 선정하여 kinetic 연구를 수행하였다. 본 단독 실험의 기초 데이터로 향후 이들의 혼합 연구가 수행될 예정이다.

## 이론

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

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

### 1. Kissinger Method

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

$$\beta = dT/dt \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{RA}{E}\right) - \frac{E}{R} \frac{1}{T_m} \quad (3)$$

### 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.

$$\ln(d\alpha/dt) - n\ln(1-\alpha) = \ln A - \left(\frac{E}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4)$$

### 3. Ozawa Method

$$\log F(\alpha) \approx \log\left(\frac{AE}{R}\right) - \log \beta - 2.315 - 0.4567 \left(\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

식(5)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.

$$Y = -\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] \quad \text{vs.} \quad \frac{1}{T}, \quad n \neq 1 \quad (6)$$

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

## 실험

본 실험에서는 삼성중합화학에서 제조한 평균 분자량(MW)이 115,500가량이며 반투명 원반 모양인 Polypropylene(PP)과 대림산업(주)의 LD01A로서 밀도가 0.922, Melt indexed(MI)는 0.3g/10cm의 반투명 원반모양인 Low Density Polyethylene(LDPE)가 사용되었다. TGA(Thermogravimetric analysis)실험은 Purge gas가 Air(O<sub>2</sub> 21%)로 사용되어 연소반응 분위기로 수행되었다. 이 때의 분석 조건을 Table 1에 나타내었다. 반응 특성 검토에서 중요한 요소인 반응차수 및 활성화 에너지들은 TGA 및 DTG분석을 통하여 미분법인 Kissinger, Chatterjee-Conrad와 적분법인 Ozawa, Coats-Redfern방법들을 사용하여 해석되었다. 각각의 방법에 따른 연소반응의 활성화 에너지값을 구하여 비교 해석하였다.

**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 <sub>2</sub> 21%)
Sample weight	14.5 ~ 15.5mg

## 결과 및 토론

PP와 LDPE의 TGA/DTG분석을 통하여 가열 속도가 증가함에 따라 분해 시작 온도가 조금씩 증가하고 분해속도가 증가함을 알 수 있었다. 또한 연소시작 온도는 비교적 작은 폭으로 증가했지만 종결 온도는 시작 온도에 비해 큰 폭으로 증가하여 가열 속도가 증가함에 따라 전체 연소반응 온도 범위가 증가하는 경향을 보였다. PP의 경우 처음 분해 온도가 300°C이상이었고 종결 온도는 500°C부근인 것으로 분석·비교되었고 LDPE의 경우는 처음 분해 온도가 380°C이상이었고 종결 온도는 500°C부근인 것으로 분석·비교되었으며 두 시료 모두 최종 잔류물이 남지 않는 것으로 볼 때 100%연소가 일어남을 확인 할 수 있었다. 또한 PP와 LDPE의 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.

Fig. 1~4에 각 방법별 속도론 결과를 대표적으로 나타내었다. PP의 연구는 방법들 간에 상당한 유사성과 경향성을 보여주었다. 실험값들의 직선성도 좋아 미분법과 적분법식들을 적용하여 활성화 에너지를 구하는데 별 어려움이 없었다. 미분법인 Kissinger와 Chatterjee-Conrad방법의 경우 각각 62.01kJ/mol 과 71.06 ~ 124.87kJ/mol의 결과를, 적분법인 Ozawa와 Coats-Redfern방법의 경우는 각각 82.17kJ/mol과 82.74 ~ 138.22kJ/mol의 활성화 에너지 값을 보여주었다. LDPE는 그 구조적 특징으로 인하여 필요한 실험값 외에 오차 값이 많아서 다소 어려움이 있었다. 특히 Ozawa방법의 경우 다른 방법들에 비해 너무 낮은 활성화 에너지 값을 얻어 연소반응에서 LDPE의 Ozawa법을 통한 속도론적 적용에 신중을 기해야 한다고 판단되었다. 하지만 다른 방법에서는 대체로 일정한 범위의 활성화 에너지를 구할 수 있었다. 미분법인 Kissinger와 Chatterjee-Conrad방법의 경우 각각 97.55kJ/mol 과 88.41 ~ 337.07kJ/mol의 결과를 보여주었다. 적분법인 Ozawa와 Coats-Redfern방법의 경우는 각각 55.31kJ/mol과 79.94 ~ 261.43kJ/mol의 결과를 나타내었다. 미분법과 적분법 모두 반응 차수를 가정한 방법에서는 반응차수가 증가할 수록 활성화 에너지도 증가하는 경향을 보였다. LDPE는 PP에 비해 방법들 간의 활성화 에너지 값들의 차이가 컸지만 반응 차수를 낮게 해준 결과에 대해서는 큰 차이를 보이지 않았다. 이런 현상은 그래프 상에서 반응차수가 낮은 결과 값들의 직선성이 더 좋게 나타났기 때문이다. 미분법의 경우 반응차수가 1.0~1.5에서, 적분법의 경우 0.5~1.0사이에서 가장 좋은 직선성을 보였다.

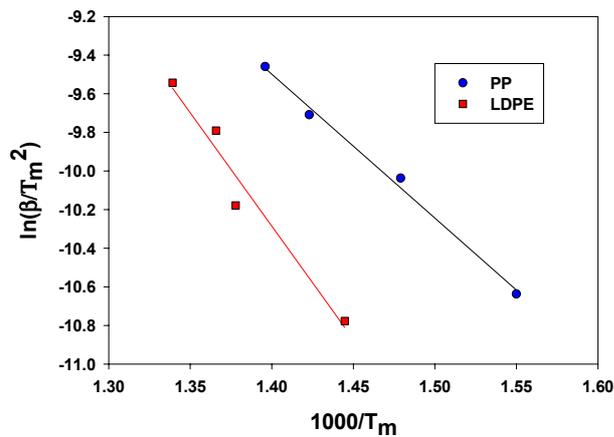


Fig. 1. Activation energy of PP/LDPE in Air at various heating rates by Kissinger method

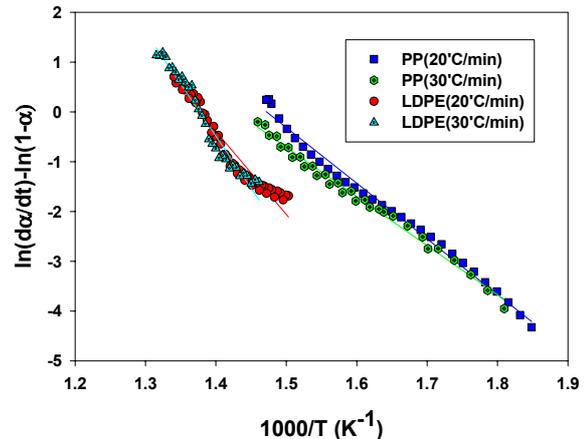


Fig. 2. Activation energy of PP/LDPE in Air at 20, 30°C/min for n=1.0 by Chatterjee-Conrad method

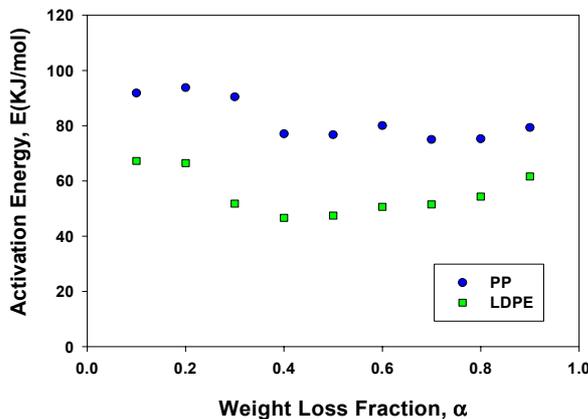


Fig. 3. Activation energy of PP/LDPE upon fractional weight loss by Ozawa method

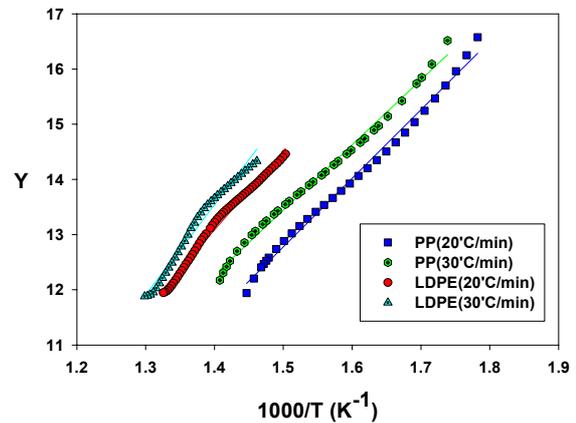


Fig. 4. Activation energy of PP/LDPE in Air at 20, 30°C/min for n=1.0 by Coats-Redfern method

## 참고문헌

- [1] M. V. Kok and M. R. Pamir, "Comparative distribution kinetics for the degradation of polystyrene in supercritical benzene", *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, **55**, 185 (2000).
- [2] R. W. Westerhout, J. Waanders, J. A. M. Kuipers and W. P. M. Swaaij, "Kinetics of the Low-Temperature Pyrolysis of Polyethane, Polypropene, and Polystyrene Modeling, Experimental Determination, and Comparison with Literature Models and Data", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1955-1964 (1997).
- [3] M. S. Kim, S. C. Oh, H. P. Lee, H. T. Kim and K. O. Yoo, "A study on the kinetics of thermal degradation of polyethylene", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 548 (1999).
- [4] 김사중, 이찬기, 송평섭, 윤종성, 강용, 김준식, 최명재, "폐폴리스티렌의 열분해 및 연소반응특성", *J. Korean Ind. Chem.*, **14**(5), 634-640 (2003).
- [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).