HWAHAK KONGHAK Vol. 29, No. 4, August, 1991, pp. 503-511
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

Transfer Lag를 고려한 Arrhenius 형태의 속도식에 의한 플라스틱 TGA 열분해의 해석

김영성

한국동력자원연구소 에너지환경연구부
(1991년 4월 29일 접수, 1991년 6월 19일 채택)

Analysis of Plastics Pyrolysis in a Thermogravimetric Analyzer by an Arrhenius-type Rate Equation Including the Effect of Transfer Lag

Young Sung Ghim

Energy and Environmental Research Division, Korea Institute of Energy and Resources, P. O. Box 5 Daedeok Science Town, Taejeon 305-343, Korea
(Received 29 April 1991; accepted 19 June 1991)

요 약

Arrhenius 형태 속도식의 기본틀에 transfer lag 개념을 도입함으로써 TGA에서의 플라스틱 열분해 결과를 해석하고자 하였다. 외부의 온도변화와 시료의 평균온도변화 사이에 시간상수 τ인 1차계를 가정하고 τ는 시료의 분해정도에 따라 변하는 것으로 보았다. 이같은 모델은 TGA에서 수행한 다양한 가열조건의 열분해결과를 대부분 설명할 수 있었으나 반응의 후반부나 낮은 온도 등 2차반응이 중요할 때의 결과까지를 표현하기에는 미흡하였다.

Abstract—Concept of the transfer lag was introduced to a basic form of the Arrhenius-type rate equation to interpret the results of plastics pyrolysis in a thermogravimetric analyzer. A first-order system with time constant τ was assumed between ambient temperature and sample average temperature changes and τ was varied with the degradation of the sample This type of model successfully described most features of plastics pyrolysis with various heating methods of the thermogravimetric analyzer. But the model was still incomplete to express the degradations when the secondary reactions were important, such as those in the latter phase of pyrolysis and those at lower temperatures.

1. 서 론

TGA(Thermogravimetric Analyzer)는 가열에 따른 시료의 무게변화를 관찰함으로써 가열에 의한 시료의 물리·화학적 변화를 1차적으로 이해할 수 있다는 간편함 때문에 널리 이용되고 있다. 무게분율 w의 n차 반응에 의한 시료의 무게감소를 가정하고 속도상수의 온도함수를 Arrhenius식으로 표시하면,

$$-\frac{dw}{dt} = A\ e^{-E/RT} w^n \qquad (1)$$

(1)식은 TGA 분석결과를 정량화하기 위하여 가장 보편적으로 사용되는 속도식의 하나이다. 본 논문에서는 (1)식을 'Arrhenius 형태의 속도식' 혹은 약하여 'Ar-

rhenius 속도식'이라 칭하였는데, TGA 분석의 두 주요변수인 온도와 무게분율이 Arrhenius의 표현에 의하여 연관되기 때문이었다.

(1)식은 물론 준실험적(semi-empirical) 관계식이고 플라스틱이나 석탄 등 고체시료의 복잡한 분해과정을 감안한다면 빈도함수 A와 활성화에너지 E는 실험적 성격이 강한 겉보기 값이 될 수밖에 없다. (1)식의 이 같은 성격은 그러나 플라스틱의 특성파악의 경우와 같이 물질상호간의 변수값들을 동일조건에서 추정하여 비교 수단으로써 사용하는 한 별문제가 되지 않는다[1, 2].

그러나 아직까지 TGA 만큼 정밀한 온도조절과 정확한 온도 및 무게측정이 쉽지 않은 현실때문에 TGA 분석은 물질의 특성파악 외에도 가열이 수반되는 여러 현상을 이해하기 위한 수단으로써도 광범위하게 이용되고 있다. 그 대표적인 예가 가스화나 액화 혹은 연소의 기초단계로서 석탄의 열분해현상을 조사하기 위한 TGA 이용[3]과 폐플라스틱 열분해 공정개발의 기초연구로서 플라스틱의 열분해 특성파악을 위한 TGA 분석[4, 5] 등이다. 이같은 경우 (1)식의 각 변수들의 실험적 성격에도 불구하고 추정된 값들이 마치 고유치들인듯 확대해석되곤 하는데, 절대적인 필요성에도 불구하고 이러한 목적의 TGA 결과를 적절히 해석할 만한 뚜렷한 대안이 제시되지 못하고 있기 때문이다.

(1)식과 같이 단순화시킨 모델이 아닌 보다 정밀한 모델개발도 물론 꾸준히 시도되고 있다. 특히 석탄의 열분해는 석탄이 관련되는 거의 모든 공정의 기초가 된다는 면에서 많은 사람들의 관심의 대상이 되어 왔고 모델개발 부분에서도 Russel 등[6]을 비롯, Mills 등[7], Gavalas 등[8]의 논문들이 발표되고 있다. 그러나 이들 모델들에 관한 한 아직까지 모델개발의 가설이나 전개과정의 결함보다 연구목적 외에 실용성이 결여되어 있다는 점이 더 많이 지적되고 있는 실정이며, 복잡한 분해과정을 Arrhenius 속도식에 포함된 활성화에너지의 분포로서 처리한 Howard 등[3]의 연구가 관심을 끄는 것도 이같은 이유에서이다.

2. 연구의 필요성

플라스틱의 분해과정은 대체로 석탄 중에서 softening coal에 해당되는 것으로 볼 수 있다. 석탄에 비하여 플라스틱의 화학적 구성이 단순하여 분해반응도 단계별로 파악하기가 용이한 반면, 어느 석탄보다 가열시 용융과 팽창이 심하다는 차이가 있다. Fig. 1은 플라스틱의 열분해과정을 도식적으로 나타낸 것이다. 외부의 온도가 상승함에 따라 열전달에 의하여 시료의 온도가 상승하고, 시료가 용융되며 팽창함과 동시에 시료내 분자결

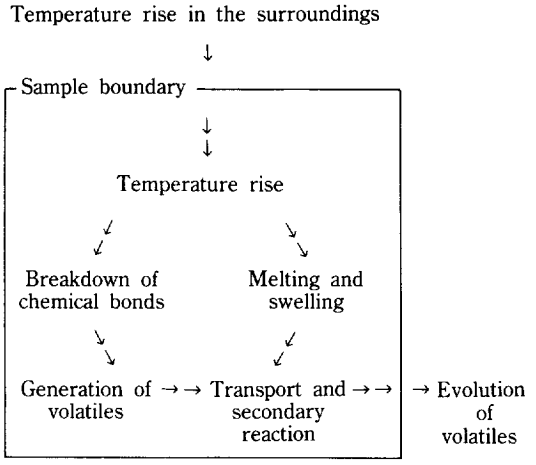

Fig. 1. Schematic illustration of plastics pyrolysis.

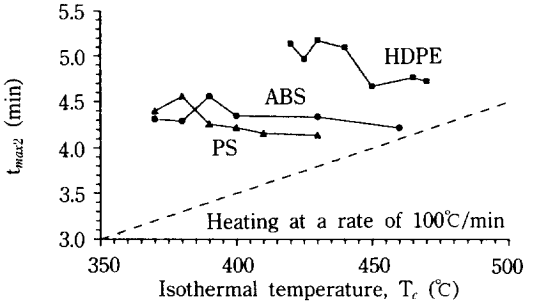

Fig. 2. Variation of t_{max2} as a function of isothermal temperature.

합이 분쇄되고, 생성된 휘발분이 용융체 속을 지나 외부로 분출되어 질소가스에 실려감으로써 분해의 한 과정이 마무리 된다.

Fig. 1의 플라스틱 열분해과정에 비추어 본 Arrhenius 속도식 (1)의 문제는 이같은 속도식이 적용될 수 있는 부분이 엄밀하게 말하여 시료내 분자결합 분쇄과정 뿐이라는 사실이다. 분자결합의 분쇄와 함께 일어나는 시료의 용융 및 팽창을 무시한다 하여도 시료의 온도상승에 필요한 시간과 휘발분이 이동하며 받게 되는 물질전달 저항들은 어디에도 고려되어 있지 않다.

본 연구에서 플라스틱 열분해의 transfer lag 측면을 특별히 주목하게 된 것은 (1)과 같은 Arrhenius 속도식에 의하여서는 Fig. 2에 나타난 형태의 실험결과를 설명할 수 없음이 발견되었기 때문이다[4]. 이를 살펴보기 위하여 Fig. 2의 실험을 수식으로 표현하면,

$$T = T_o + \beta t \qquad \text{when} \qquad T \le T_c \qquad (2)$$

$$T = T_c \qquad \text{thereafter}$$

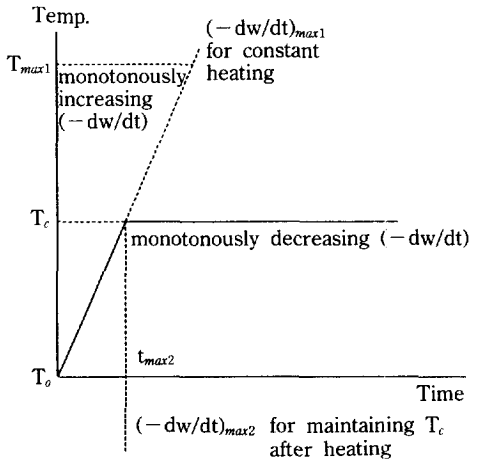

Fig. 3. Location of t_{max2} in the time-temperature plane when the Arrhenius-type rate equation is applied for analyzing the TG curve from an isothermal experiment expressed by equation (2).

여기서 T_c는 등온온도를 지칭하는데 T_c는 가열속도 β로 계속 가열하였을 때 $(-dw/dt)$가 최대가 되는 온도 이하로 setting 된다.

이같은 실험의 목적은 반응기의 온도가 낮아 투입된 시료의 온도가 평형상태에 도달한 후 열분해의 주요변화가 일어날 때의 분해성향을 살피기 위함이다. 만일 반응기의 온도가 충분히 높아 시료가 가열되는 중에 모든 주요변화가 일어난다면 가열속도 β로 계속 가열하였을 때 $(-dw/dt)$가 최대가 되는 온도이상으로 T_c가 setting된 경우인데, 본 논문에서는 이 때의 실험을 '등가열실험'으로, (2)의 실험을 '등온실험'으로 각기 지칭하였다.

Fig. 3은 (2)의 실험조건에서 Arrhenius 속도식에 의하여 등온실험에서의 최대 $(-dw/dt)$ 즉, $(-dw/dt)_{max2}$가 결정되는 과정을 도식적으로 표현한 것이다. 가열을 계속하는 동안 $(-dw/dt)$는 온도가 T_{max1}에 이르기까지 증가하며 T_{max1}을 지난 후 감소한다. 그러나 (2)의 실험조건에서 T_c는 T_{max1} 이전에서 setting 되므로 $(-dw/dt)$는 T_c에 도달할 때까지는 단조증가함수이다. T_c 이후부터 TGA의 온도는 T_c로 일정하게 유지되는데 온도가 일정한 한 (1)식의 $(-dw/dt)$는 단조감소함수이다. 따라서 (2)의 실험조건에서 $(-dw/dt)_{max2}$는 T가 T_c에 도달하는 순간에 이루어지며 이 때,

$$t_{max2}=(T_c-T_o)/\beta \tag{3}$$

(3)식의 의미는 (2)의 조건으로 등온실험을 실시하며 무게분율 w의 감소가 최대가 되는 시간 t_{max2}를 등온온도 T_c에 대하여 plotting하면 t_{max2}는 기울기 $1/\beta$로 일정하게 증가한다는 것이다.

Fig. 2는 ABS, PS, HDPE들의 TG 곡선에서 읽은 t_{max2}를 등온온도 T_c에 대하여 plotting한 결과이다. 아래부분의 점선이 (3)식의 t_{max2}를 나타낸 것인데 어느 결과도 이와 일치하지 않으며 오히려 T_c가 높아짐에 따라 t_{max2}는 전체적으로 감소하는 듯한 경향을 보이고 있다. 본 논문에서는 플라스틱 열분해에 관한 Fig. 1의 틀을 토대로 (1)식이 의미하는 분해속도에 대한 열 및 물질전달 등의 지연효과(transfer lag effect)를 고려함으로써 Fig. 2의 현상을 해석하고자 한다.

3. 모델개발

다음은 모델개발과정을 서술한 것이다.

(1) 시료의 무게감소는 무게 W에 대하여 Arrhenius 형태의 n차식을 가정하였으며, 이 때 온도는 시료내부의 온도분포 T(r)을 평균한 T_a로 하였다. 즉,

$$-\frac{dW}{dt}=A\ \exp(-E/RT_a)\ W^n \tag{4}$$

$W=W_o w$이므로 (4)식을 무게분율 w에 대하여 정리하면,

$$-\frac{dw}{dt}=A\ W_o^{n-1}\ \exp(-E/RT_a)\ w^n \tag{5}$$

보다 일반적인 w 대신 W를 사용하고 n차 반응을 가정한 이유는 순전히 플라스틱 열분해에서 시료량 W_o의 영향을 고려하기 위하여서였다.

(2) 외부온도 T_e의 변화에 의하여 T_a가 결정되는 과정을 본 논문에서는 외부의 온도변화 ΔT_e를 input, ΔT_a를 output으로 하는 time constant가 τ인 1차계를 가상하여 표현하고자 하였다. 이를 Laplace domain에서 표기하면,

$$\Delta T_a=\Delta T_e/(\tau s+1) \tag{6}$$

여기서

$$\begin{aligned} T_e&=T_o+\Delta T_e \\ T_a&=T_o+\Delta T_a \end{aligned} \qquad \text{for } t\geq 0 \tag{7}$$

초기온도 T_o를 분리한 이유는 TGA 실험의 경우 보통 t=0에서 시료의 온도를 외부온도와 동일하게 T_o로 충분히 equilibration 시킨 후 가열이 시작되기 때문이다. 단순가열실험에서는 ΔT_e가 βt이므로 (6)과 (7)식으로부터 T_a를 구하면,

$$T_a=T_o+\beta t-\beta\tau[1-\exp(-t/\tau)] \tag{8}$$

등온실험 (2)의 경우 T_a는

$$T_a = T_o + \beta t - \beta\tau[1-\exp(-t/\tau)] \quad \text{for } t \le t_c$$

$$T_a = T_c - \beta\tau\{\exp[-(t-t_c)/\tau] - \exp(-t/\tau)\} \quad \text{for } t \ge t_c \tag{9}$$

이 때,

$$t_c = (T_c - T_o)/\beta \tag{10}$$

(3) (2)항에서 τ는 T_e와 T_a 사이의 열전달에 의한 lag effect를 나타낸다. 그러나 본 모델에서는 T_e와 T_a 사이의 이같은 방식의 time lag 외에 시료의 용융에 필요한 잠열 충당시간, 시료 팽창의 원인으로 짐작되는 휘발분의 급격한 분출과 생성된 휘발분이 용융체속을 지나며 받게 되는 물질전달저항, 휘발분의 재중합, 재분해 등의 2차반응과 탄소침착(carbon deposit)의 영향들[3-8]은 별도로 고려하지 않았는데, 분해속도의 관점에서 본다면 과정상의 차이는 있으나 동일한 형태로 취급이 가능하리라 보았기 때문이다. 결국 (2)항의 τ는 열 및 물질전달 과정과, 시료의 용융과 팽창까지를 포함하여 분해속도에 영향을 미치는 여하한 효과를 모두 대표하게 된다.

(4) TGA sampling pan 속의 시료가 변화를 겪는 동안 당연히 τ도 변하게 되는데 본 모델에서는 τ가 시료의 무게 및 분해정도 즉, 무게분율에 따라 결정된다고 보아 다음과 같은 관계식을 가정하였다.

$$\tau = b\ W_o/w^m \tag{11}$$

따라서 τ는 시료의 초기무게가 클수록, 분해가 진행될수록 큰 값을 갖게 되며 그만큼 분해반응이 지연됨을 의미한다.

(5) PVC는 먼저 HCl이 휘발되고 뒤이어 polymeric backbone이 분해되는 2단계의 분해양상을 보이고 있다. 이에 따라 모델식도 HCl과 polymeric backbone의 두 가지 성분에 대한 별도 속도식의 합으로 구성하였는데, (5)식으로부터

$$-\frac{dw_i}{dt} = A_i\ W_{oi}^{n_i-1}\exp(-E_i/RT_{ai})\ w_i^{n_i},\quad i=1,\ 2 \tag{12}$$

PVC의 무게분율 w는 w_1과 w_2의 합이 되며 초기조건은,

$$w_1 = w_{1o},\ w_2 = 1-w_{1o} \qquad \text{at } t=0 \tag{13}$$

만일 HCl이 성분 1이라면 w_{1o}는 PVC 중 HCl의 무게분율이 된다. (12)식에서 특이한 점은 각각의 성분에 대하여 평균온도 T_a가 다르다고 본 것인데, PVC를 HCl과 polymeric backbone의 혼합물로 취급한 때문이었다. Laplace domain에서 ΔT_{ai}는 (6)식과 유사하게,

$$\Delta T_{ai} = \Delta T_e/(\tau_i s+1),\quad i=1,\ 2 \tag{14}$$

τ_i는 (11)식으로부터,

$$\tau_i = b_i\ W_o/w_i^{m_i},\qquad i=1,\ 2 \tag{15}$$

로 각기 표시된다.

4. 변수추정

이제까지 TGA 실험을 통하여 산출된 속도상수들은 대부분 단일조건에서의 TG curve를 바탕으로 하였던 것이 보통이다[9]. 이같은 이유는 주로 시료 상호간의 상대적 비교를 위하여 속도상수들을 이용하였기 때문인데, 가열속도나 시료량, 시료의 입자크기들이 바뀌면 TG curve 자체가 변하므로 당연히 산출된 속도상수들도 실험조건에 따라 다른 값을 나타내게 된다. 따라서 본 논문에서와 같이 열분해반응에 대한 주요변수들의 영향을 효과적으로 파악하기 위하여 속도상수들을 구하고자 하는 목적이라면 이같은 기존의 방식으로는 불충분할 수밖에 없다.

먼저 ABS, PS, HDPE 등 단일성분계에 대한 (4)-(11)의 속도식을 살펴보면 A, E, n, b, m 등 5개의 변수가 포함되어 있고, 2성분계인 PVC의 속도식 (12)-(15)에는 A_i, E_i, n_i, b_i, m_i(i=1, 2)에 HCl의 초기무게분율 w_{1o} 등 11개의 변수가 포함되어 있다. 이같은 변수들로 구성된 (4)-(15)까지의 본 연구의 모델식은 (1)의 단순 Arrhenius 속도식에 비하여 월등히 상세한 것이기는 하나 Fig. 1의 플라스틱 열분해 과정에 비추어서는 역시 매우 단순화시킨 모델식의 일종이다. A, E 등 각 변수들도 따라서 고유치(intrinsic value)라기 보다는 역시 각 변수들이 대표하는 특성을 lumping하여 포함하는 겉보기값(apparent value)이 될 수밖에 없다. 본 논문에서도 각 변수들의 겉보기값을 추정한다는 면에서는 기존의 연구들과 차이가 없으나 비교적 넓은 범위의 실험치를 바탕으로 함으로써 제시된 속도상수들이 일정조건에 bias되지 않도록 노력하였다.

다수의 TG curve들로부터 변수들을 추정하기 위하여서는 각 curve들의 특성을 대표할 수 있는 특성치(characteristic value)를 찾아야 한다. 본 논문에서는 Fig. 2와 3에서 볼 수 있는 바와 같이 TG curve에서 무게감소가 가장 클 때의 온도(가열실험) 혹은 시간(등온실험)과 그 때의 속도를 특성치로 이용하였다. 이같은 특성치들은 현단계에서는 적은 수로써 TG curve의 특징을 가장 잘 표현하고 있다는 의미가 가장 크나,

Table 1. Estimation of plastics pyrolysis model parameters

	A(mg^{1-n}/min)	E(kcal/mol)	n	b(min/mg)	m
ABS	1.362×10^{13}	42.40	0.767	0.0204	0.227
PS	4.926×10^{17}	55.86	0.928	0.0180	0.074
HDPE	5.086×10^{22}	76.56	0.751	0.0155	0.072
PVC(HCl evol.)*	1.501×10^{21}	55.24	1.052	0.0221	0.429
(2nd degr.)	6.743×10^{10}	37.15	0.829	0.0010	1.155

*$w_{1o}=0.715$

실제 공정에서는 연속운전시 이를 토대로 체류시간, 열분해온도 등 운전조건들이 결정된다는 면에서 못지않게 중요한 의미를 지니고 있다.

등온실험은 가열에서 등온으로 전환되는 순간에 온도의 overshoot 등으로 실험결과의 정확도가 떨어진다고 보아 변수추정을 위한 실험치로써 가열속도 실험결과만을 사용하였으며, 대신 등온실험결과는 추정된 변수들을 토대로 모델의 타당성을 검증하기 위하여 이용하였다.

(4)-(15)까지의 모델식으로부터 가열속도 β와 시료량 W_o에 따라 시료의 무게감소가 가장 클 때의 온도와 속도를 계산하고 이를 실험치와 비교하였다. 총 실험수가 N이라면 k번째 실험조건에서 모델계산치와 실험치의 차이는

$$\phi_k=9\left[1-\frac{T_{max1}(\text{계산치})}{T_{max1}(\text{측정치})}\right]^2+\left[1-\frac{(-dw/dt)_{max1}(\text{계산치})}{(-dw/dt)_{max1}(\text{측정치})}\right]^2 \quad (16)$$

로 정의하였으며, 상수 9는 실험을 반복한 결과 분해속도 보다는 분해온도가 재현성이 높아 온도쪽에 보다 많은 비중을 두고자 임의로 지정한 수이다. 각 실험조건별로 산출한 ϕ_k의 합이 최소가 되도록 모델의 변수값을 Marquardt의 BSOLVE algorithm에 의하여 추정하였는데[10], 이 때 목적함수 F는

$$F=\sum_{k=1}^{N}\phi_k \quad (17)$$

PVC의 경우는 HCl과 polymeric backbone에 대하여 각기 ϕ_{ki}가 계산되므로,

$$F=\sum_{k=1}^{N}\sum_{i=1}^{2}\phi_{ki} \quad (18)$$

(4)-(15)의 모델식은 상미분 방정식계로 일반 수치적분법에 의하여 간단히 계산될 수 있다. 단지 본 연구에서는 최적화를 위하여 각 변수값에서 F가 계산되며 동일한 적분과정이 수백, 수천번 반복되므로 방정식계의 stiffness에 관계없이 정확도와 계산속도를 조절할 수 있는 Young과 Boris[11]의 asymptotic integration scheme을 이용하였다. (−dw/dt) 최대점의 위치는 매 time step 마다 (−dw/dt)를 추적하여 이 값이 증가에서 감소로 넘어갈 때 cubic spline interpolation에 의하여 $d^2w/dt^2=0$ 일 때의 온도와 (−dw/dt)를 계산하였다.

Table 2. Plastic samples used in the TG pyrolysis

Plastics	Trade name	Shape	Manufacturer
ABS	HF 350	Powder	Lucky Ltd.
PS	Daylak	Bead	Lucky Ltd.
HDPE	M 690	Bead	Korea Petrochem.
PVC	LS 100N	Powder	Lucky Ltd.

5. 모델검증

Table 1은 시료별로 산출한 모델의 변수값들을 정리한 것이다. 실험에 사용한 시료들은 Table 2와 같으며, ABS, PS, HDPE의 분자량은 대략 10만에서 20만 사이, PVC의 분자량은 약 6만2천이었다. Du Pont 951 TGA를 이용하여 질소 유량을 50 ml/min로 고정시킨 채 질소분위기에서 열분해를 행하였다.

Fig. 4부터 6까지는 모델의 변수추정에 사용한 가열속도 실험에 대한 ABS, PS, HDPE들의 모델계산치와 실측치의 비교를, Fig. 7과 8은 PVC의 모델계산치와 실측치의 비교를 각기 나타낸 것들이다. 보다 비중을 크게 하였던 무게감소가 최대일 때의 온도는 물론 속도의 계산치들도 측정치와 상당히 근사하게 일치하고 있다.

Table 1의 추정치들이 TG curve에서 무게감소가 최대일 때의 온도 및 속도만을 대상으로 하였던 만큼 Fig. 9와 10에서는 이들에 의한 전체 TG curve의 재현성을 조사하였다. 단일 분해곡선은 Fig. 9에서 볼 수 있는 바와 같이 전 온도구간에서 실측치와 계산치가 거의 완전하게 일치하고 있으나 2단계로 분해가 진행되는 Fig. 10의 PVC의 경우는 계산치의 재현이 불완전하였다. Fig. 10에서 두 값이 차이를 보이는 가장 큰 이유는 주어진

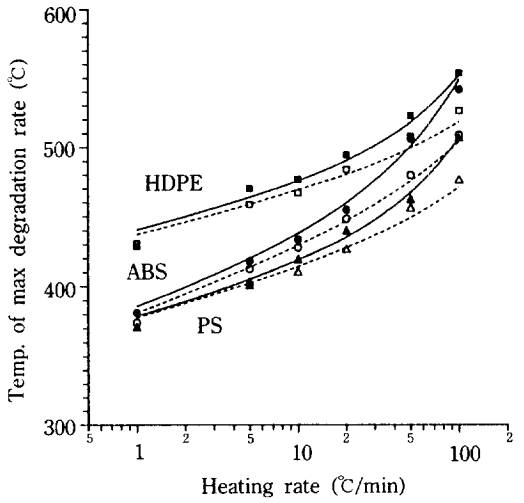

Fig. 4. Variation of T_{max1} as a function of heating rate. Symbol represents measured value and line represents calculated value. Solid symbol and solid line indicate sample weight is 32 mg while open symbol and dashed line indicate sample weight is 12 mg.

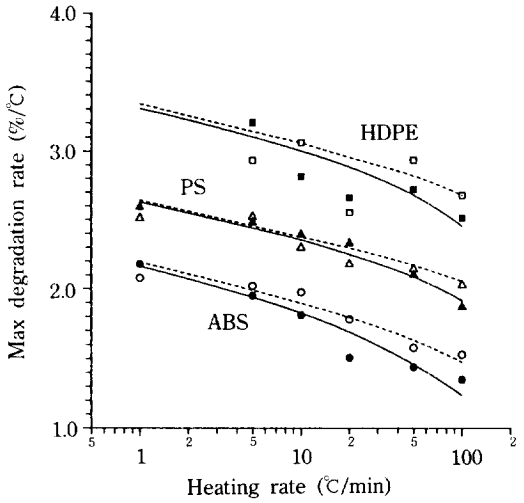

Fig. 5. Variation of $(-dw/dt)_{max1}$ as a function of heating rate. Symbols and lines have the same interpretation as those in Fig. 4.

조건에서 실측치의 잔류물의 발생이 9.35%인데 반하여 계산치의 그것은 0에 수렴하고 있기 때문인데, 따라서 실측치의 무게분율을 잔류량이 0이 되도록 renormalize한 후 다시 한번 계산치와 비교하였다. 검은 점들과 달리 흰 점들은 계산치와 거의 비슷한 변화를 보이고 있으며, (11)식과 (15)식에도 불구하고 본 논문의 모델링 과정이 HCl 휘발 후 재중합에 의하여 나머지 부

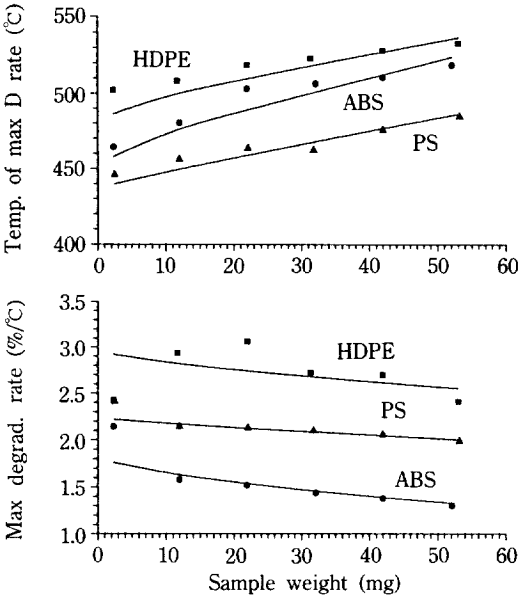

Fig. 6. Variations of T_{max1} and $(-dw/dt)_{max1}$ as a function of sample weight. Heating rate is 50℃/min.

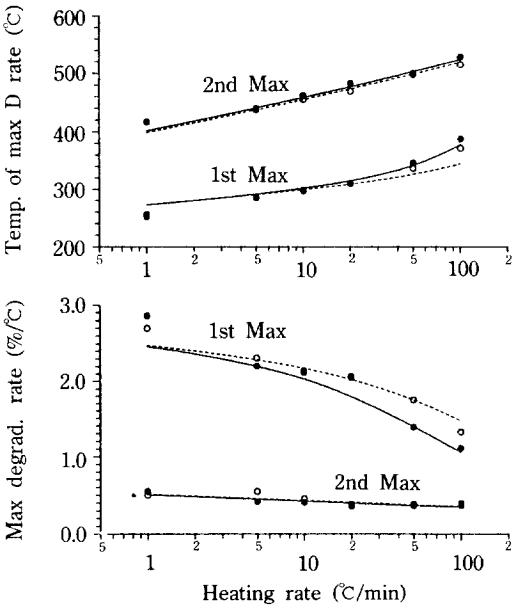

Fig. 7. Variations of T_{max1} and $(-dw/dt)_{max1}$ of PVC as a function of heating rate. Symbols and lines have the same interpretation as those in Fig. 4.

분의 분해속도가 점차 감소하는 PVC의 분해특성[4, 5]을 완전하게 표현하지 못하고 있음을 암시하고 있다.

Table 1에 드러난 또다른 문제점은 PVC에서 HCl의 실제 무게분율이 58%임에도 Table 1의 추정치 71.5%는

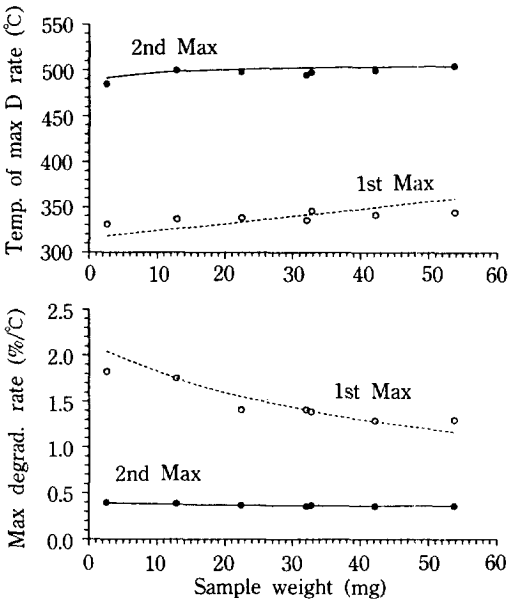

Fig. 8. Variations of T_{max1} and $(-dw/dt)_{max1}$ of PVC as a function of sample weight. Heating rate is 50 ℃/min.

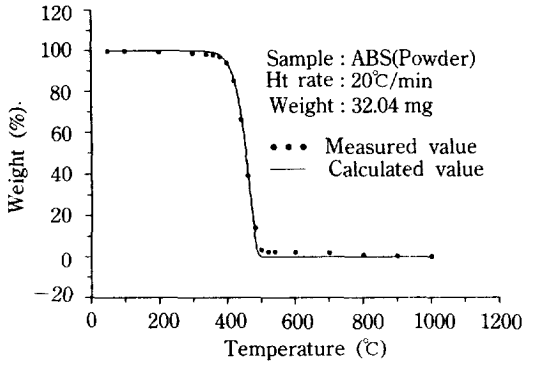

Fig. 9. Comparison of measured and calculated TG curves of ABS.

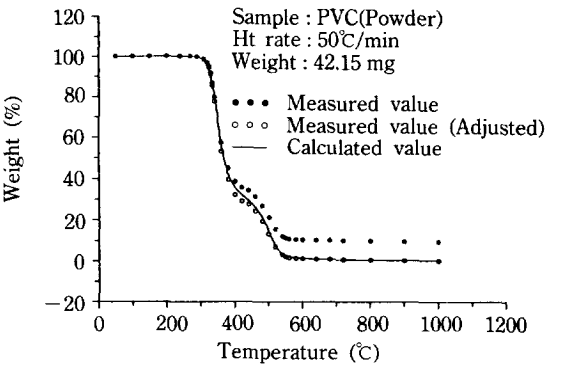

Fig. 10. Comparison of measured and calculated TG curves of PVC.

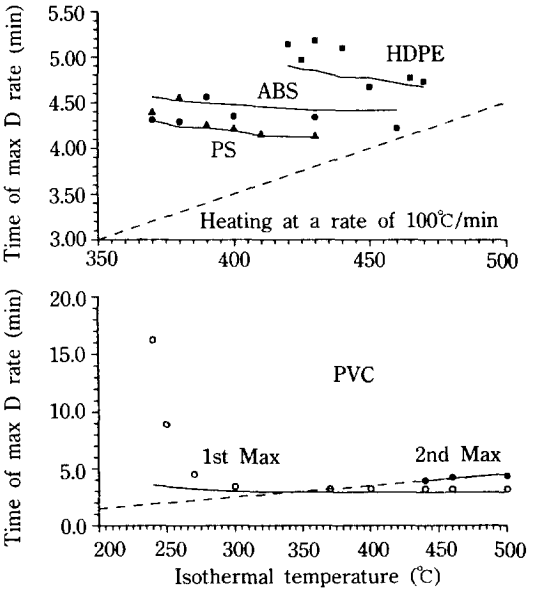

Fig. 11. Variations of t_{max2} as a function of isothermal temperature. Sample weight is 12 mg.

이보다 훨씬 크다는 사실이다. 이는 본 연구의 모델변수들이 열분해과정의 물리적 특성을 바탕으로 정의된 것들이기는 하나 Fig. 1의 실제과정을 단순화시키는 과정에서 실험적(empirical) 모델변수의 특성도 많이 지니게 된 때문으로 해석된다.

Fig. 11에서 13까지는 가열속도 실험자료로부터 추정한 모델의 변수값을 이용하여 예측한 등온실험의 계산결과를 실험치와 비교한 것들이다. 먼저 전달현상의 영향을 고려하지 않을 경우 전혀 예측이 불가능하였던 최대 분해시간을 살펴보면, Fig. 11에서 볼 수 있는 바와 같이 ABS, PS, HDPE들에서는 측정치의 scattering 사이에서 대체로 근사한 경향을 나타내고 있다. HCl의 휘발을 의미하는 PVC 1차분해의 경우 등온온도가 낮을 때 모델의 계산치가 측정치보다 훨씬 작으나 높은 온도영역에서는 비슷한 값으로 수렴하고 있으며, 유일하게 Arrhenius 속도식의 예측결과와 거의 일치하였던 PVC 2차분해의 최대분해온도도 본 연구의 모델에서 동일한 양상을 재현할 수 있었다.

그러나 분해속도를 비교한 Fig. 12나 잔류량의 변화를 비교한 Fig. 13은 모델계산치와 측정치가 상당한 편차를 보이고 있는데, ABS, PS, HDPE들에 있어 분해속도를 전반적으로 낮게 예측함에 따라 잔류량의 발생이 실제보다 많아진 때문이다. 이같은 현상은 Fig. 10에서도

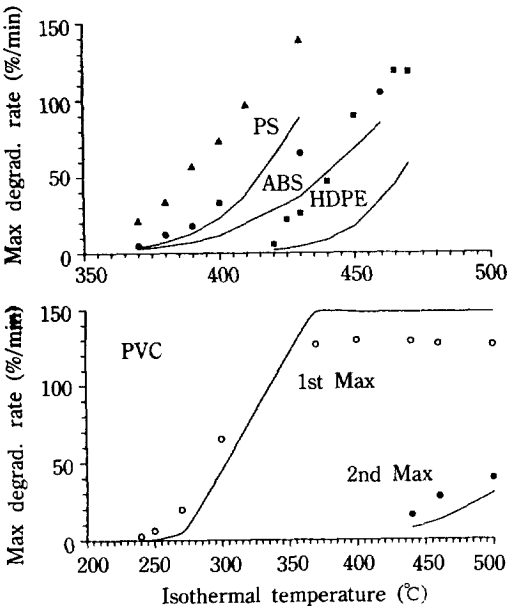

Fig. 12. Variation of $(-dw/dt)_{max2}$ as a function of isothermal temperature. Sample weight is 12 mg.

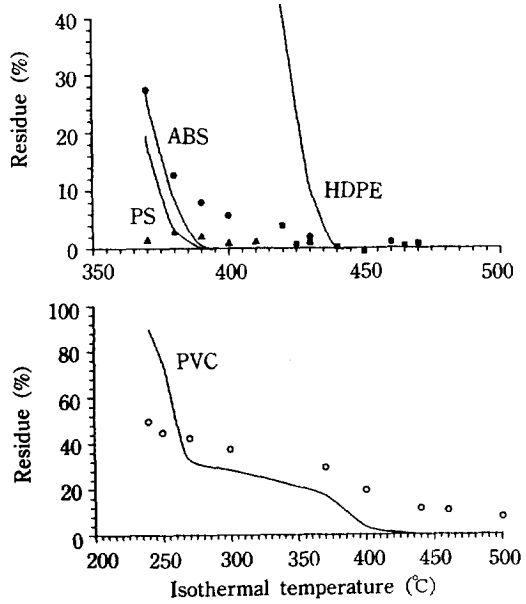

Fig. 13. Variation of residual weight percent as a function of isothermal temperature. Sample weight is 12 mg.

이미 드러났던 바와 같이 본 논문의 모델이 가열속도가 최대가 되는 시점을 우선적으로 고려하였고 또 이러한 방식이 TG curve의 변화를 대체로 표현할 수 있었음에도 본 논문의 등온실험과 같이 온도가 낮아 이차반응이 중요할 때의 분해속도의 저하현상 등을 나타내기에는 아직 미흡함을 의미하는 것이었다.

6. 결 론

Arrhenius 속도식의 기본틀을 유지하면서 최소한의 변수로써 플라스틱의 복잡한 열분해 현상을 기술할 수 있는 모델을 개발하고자 하였다. 주로 석탄 열분해 연구분야에서 시도되고 있는 용융과 팽창이 수반되는 시료의 열분해에 대한 rigorous한 접근은 첫째 아직 이론이 상당히 미흡하다는 점과, 둘째 그럼에도 너무 복잡하다는 점이 문제로 부각되어 포기하였다. 활성화에너지의 분포개념을 도입한 Howard의 방식[3]은 기대와는 달리 전달저항과 시료의 물리적 변화가 심한 플라스틱의 열분해현상의 해석에는 거의 도움이 되지 못하였다[12].

활성화에너지 E와 빈도함수 A, 반응차수 n외에 외부온도상승과 시료내부의 온도상승의 시간차이를 나타내기 위하여 time constant τ를 도입하였으며, τ의 시간에 따른 변화를 고려하기 위하여 τ를 시료무게와 무게분율의 함수로 표현하는 과정에서 상수 b와 무게분율에 대한 지수 m이 모델변수로 추가되었다. 물리적 의미가 비교적 분명한 외부의 온도변화와 시료내부의 온도변화의 차이를 기술하는 과정에서 τ 즉, b와 m이 도입되었으나 실제에 있어 이들의 역할은 Arrhenius 속도식에 의하여 설명이 곤란한 플라스틱 열분해의 모든 과정의 변화를 lumping하여 설명하는 것이었다.

A, E, n, b, m의 5변수 혹은 PVC와 같이 이단계 분해의 경우 11변수 모델은 TGA에서 수행한 다양한 가열조건의 열분해 결과를 비교적 성공적으로 해석할 수 있었다. 그러나 가열속도가 일정할 때 PVC 열분해의 잔류량 발생과, 낮은 온도 등온실험에서의 분해속도와 잔류량 발생들의 계산결과는 실측치와 큰 차이를 보였는데, 재중합이나 재분해 등 이차반응이 중요한 역할을 하는 부분들의 변화까지를 포함하기에는 현재의 모델이 부족함을 나타내는 사실들이었다. 그럼에도 시간상수 τ의 도입은 Arrhenius 속도식의 해석범위를 크게 넓힐 수 있었으며, 플라스틱 열분해에 있어서 외부온도 상승에 의한 분해반응에는 그것이 어떠한 과정에서 발생하든 lag effect가 존재함을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 폐플라스틱으로부터 양질의 에너지를 회수하기 위한 동력자원부 대체에너지 기술개발사업의 일

환으로 수행된 것입니다. 외부의 온도변화와 시료내 평균온도 변화사이에 1차계를 가정할 수 있음을 시사하여 준 서강대 이광순 교수님께 감사드리며, 플라스틱 시료를 공급하여준 럭키중앙연구소측에도 감사드립니다.

NOMENCLATURE

A : frequency factor [min^{-1} in equation (1) and $min^{-1}mg^{1-n}$ otherwise]
b : constant in equation (11) [min/mg]
E : activation energy [kcal/mole]
F : objective function defined by equation (17) or (18)
m : exponent of w in equation (11)
N : number of experiments used for estimating model parameters
n : reaction order
R : ideal gas constant [1.987×10^{-3} kcal/mole·°K]
r : radial coordinate [mm]
s : variable of Laplace transformation of t
T : temperature [degree]
ΔT : change from initial temperature [degree]
T_a : average temperature of the sample [degree]
T_c : isothermal temperature [degree]
T_e : ambient temperature [degree]
T_o : initial temperature [degree]
t : time [min]
t_c : time required for T_e to increase from T_o to T_c [min]
W : weight [mg]
w : weight fraction
W_o : initial weight of the sample [mg]
β : heating rate [℃/min]
τ : time constant [min]
ϕ : difference between measured and calculated values defined by equation (16)
i : i-th component
k : k-th experiment
o : initial value
max1 : maximum degradation rate for constant heating
max2 : maximum degradation rate when maintaining constant temperature after heating

REFERENCES

1. McCaffery, E. L.: "Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry", McGraw-Hill, New York, NY (1970).
2. Collins, E. A., Bares, J. and Billmeyer, F. W., Jr.: "Experiments in Polymer Science", Wiley, New York, NY (1973).
3. Howard, J. R.: in Elliott, M. A.(Ed.), "Chemistry of Coal Utilization", 2nd Suppl. Vol., Chap. 12, Wiley, New York, NY (1981).
4. 김영성 : "폐기물의 열분해 반응연구 (I)", 대체에너지 기술개발사업 보고서 89-D301-103FG, 동력자원부 (1990).
5. 김영성, 조성호 : "폐기물의 열분해 반응연구 (II)", 대체에너지 기술개발사업 보고서 901D104-103FG, 동력자원부 (1991).
6. Russel, W. B., Saville, D. A. and Greene, M. I.: *AIChE J.*, **25**, 65(1979).
7. Mills, M. F., James, R. K. and Antoniuk, D.: in Denton, J. C. and Afgan, N. H.(Eds.), "Future Energy Production Systems. Heat and Mass Transfer Processes", Vol. II, pp. 537-547, Hemisphere Publishing Corp., Washington, D.C.(1976).
8. Gavalas, G. R.: "Coal Pyrolysis", Elsevier, Amsterdam (1982).
9. Wendlandt, W. Wm.: "Thermal Methods of Analysis", 2nd Edn, Wiley, New York, NY (1974).
10. Kuester, J. L. and Mize, J. H.: "Optimization Techniques with Fortran", McGraw-Hill, New York, NY (1973).
11. Young, T. R. and Boris, J. P.: *J. Phys. Chem.*, **81**, 2424(1977).
12. 김영성 : 미발표 자료 (1990).