

단 신

TGA에서의 반응속도 연구에 관한 소고 :  
석탄, 타이어, 플라스틱 열분해 결과의 비교

김영성

한국동력자원연구소 에너지환경연구부  
(1991년 5월 20일 접수, 1991년 9월 24일 채택)

Comments on the Kinetic Study with Thermogravimetric Analyzer :  
Case Study of Coal, Tire and Plastic Pyrolyses

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 20 May 1991; accepted 24 September 1991)

요 약

TGA 결과가 Arrhenius 형태의 속도식에 얼마나 근접하는가를 알 수 있는 방법을 제시하고, 이를 가열시 연화되거나 팽창되지 않는 갈탄과, 용융과 팽창이 심한 열가소성수지, 그리고 타이어의 열분해 결과에 각기 적용시켜 보았다. 갈탄의 열분해는 Arrhenius 형태의 속도식에 비교적 근사하게 접근하였던 반면 PS 등 열가소성 플라스틱의 열분해는 Arrhenius 형태의 속도식과 큰 차이를 보였다. 타이어의 열분해는 구성의 특성상 갈탄과 플라스틱 열분해의 중간 경향을 나타내었는데 역시 Arrhenius 형태의 속도식으로 충분히 해석되기는 어려운 정도였다.

**Abstract**—A method to know how much the thermogravimetric data are close to the Arrhenius-type rate equation was suggested. By using this method, pyrolysis of lignite that did not soften or swell with increasing temperature was proved to be well explained with the Arrhenius-type rate equation. On the other hand, pyrolyses of thermoplastics such as PS were far from the Arrhenius-type rate equation due to the significant melting and swelling with increasing temperature. Pyrolytic propensity of tire chips was between those of lignite and thermoplastics but was still distant from that expected by the Arrhenius-type rate equation.

1. 서 론

TGA는 무기, 유기, 고분자물질의 열분해를 비롯하여 가열이 필요한 물질의 반응연구에 다양하게 이용되고 있다[1]. TGA의 가장 큰 장점은 온도변화에 따른 물질의 무게 변화를 간편하게 알 수 있다는 점이며, 역시 동일한 간편함 때문에 TGA의 결과는 보편적으로 다음

과 같은 Arrhenius 형태의 속도식에 의하여 해석되어진다.

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

그러나 Arrhenius 형태의 속도식은 간편한 만큼 어디에도 시료의 열 및 물질전달저항이나 가열에 따른

시료의 물리적 변화를 고려할 수 있는 부분이 포함되어 있지 않다. 시료의 반응을 분자차원에서 관찰하지 않는 한 Arrhenius 형태의 속도식에 의하여 추정된 활성화 에너지  $E$ 와 빈도함수  $A$  등이 겉보기 값이라는 점은 주지의 사실이다. 문제는 추정된 변수가 얼마만큼 고유치에 근접하고 있는가이며 어떠한 방식으로 고유치에 근접한 변수들을 추정할 수 있는가이다.

흔히 이용하는 방법은 시료의 양이나 입자크기를 줄여가거나 가열속도를 낮추어가며 TGA 결과가 일정한 값에 수렴하는가를 살펴보는 것이다. 그러나 분산된 채 변화하는 실험결과들 사이에서 수렴여부를 판단하는 것도 쉬운 일이 아닐뿐 아니라 미지의 요인에 의하여 근본적으로(현재는 Arrhenius 형태의 속도식으로부터) 왜곡된 반응이라면 설사 일정한 값으로 수렴된 결과로부터 추정된 변수값이라 하여도 고유치와는 거리가 멀 수밖에 없다.

본 논문에서는 분석하고자 하는 TGA 결과가 Arrhenius 형태의 속도식에 얼마나 근접하고 있는가를 알아볼 수 있는 방법을 제시하고 이를 석탄, 타이어, 플라스틱의 열분해 결과에 적용, 비교하고자 한다. 실험은 Du Pont 951 TGA를 이용하였으며 질소유량을 50 ml/min로 고정시킨 채 질소분위기에서 열분해를 행하였다. 시료투입 후 50°C로 setting된 초기온도에서 질소가 흐르는 가운데 30분 이상 기다려 산소를 제거하고 온도가 충분히 평형상태에 도달한 다음 가열을 시작하였다.

## 2. 방 법

최근 김[2]은 Fig. 1과 같이 분해속도가 최대가 되는 온도 이전에서 승온을 멈추고 등온을 유지할 경우 분해속도가 최대가 되는 시간은 Arrhenius 형태의 속도식에 의하여 온도가  $T_c$ 에 도달하는 순간임을 밝힌 바 있다. 즉 TGA에서 온도를 다음과 같이 조절할 때,

$$\begin{aligned} T &= T_0 + \beta t & \text{when } T \leq T_c \\ T &= T_c & \text{thereafter} \end{aligned} \quad (2)$$

Arrhenius 속도식에 의하여 분해속도가 최대가 되는 시간은

$$t_{max2} = (T_c - T_0) / \beta \quad (3)$$

따라서 분석하고자 하는 TGA 결과가 Arrhenius 형태의 속도식에 얼마나 근접하는가를 알아보는 방법이란 결국 추정된  $t_{max2}$ 와 (3)식과의 차이가 얼마만큼이나를 조사하는 것이다. 조사방법은 다음과 같다.

(1) 충분히 높은 속도로 계속 가열한 실험결과로부터 분해속도가 최대일 때의 온도  $T_{max1}$ 을 찾는다. 가열속

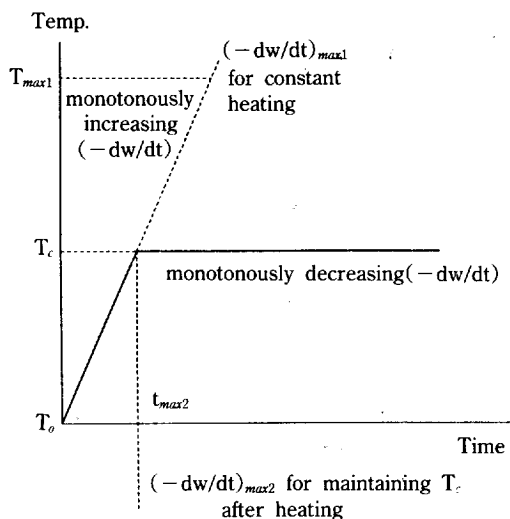


Fig. 1. Setting of isothermal temperature  $T_c$  and location of  $t_{max2}$  according to the Arrhenius-type rate equation.

도를 높게 하는 이유는 이 때 전달저항이 크므로 보다 안전(conservative)한 결론을 얻기 위하여서이다.

(2)  $T_{max1}$  이하의 온도  $T_c(1)$ ,  $T_c(2)$ ...들을 적절히 선택한다.  $T_{max1}$ 을 얻었던 동일한 가열속도로  $T_c(1)$ ,  $T_c(2)$ ...까지 가열한 후 등온을 유지하는 방식으로 온도를 설정하여 원하는 시료를 분석한다.

(3) 각 실험결과로부터 분해속도가 최대일 때의 시간  $t_{max2}(i)$ 를 읽어  $T_c(i)$ 를 종축으로 그래프를 작성한다.

(4)  $T_c(i)$ 에 대한  $t_{max2}(i)$ 가 (3)식과 얼마만한 편차를 보이는가를 조사한다. 편차가 크면 클수록 시료의 분해반응은 Arrhenius 형태의 속도식과 거리가 있음을 의미한다.

## 3. 결 과

### 3-1. 석탄의 열분해

파키스탄 Lakhra 탄전의 갈탄을 입도별로 분류하여 9/12 mesh(2.00-1.41 mm), 24/35 mesh(0.71-0.42 mm), 200 mesh(0.074 mm) 이하의 세 종류를 시료로 사용하였다. 공업분석 결과 수분이 25%, 휘발분이 24%, 회분이 26%, 고정탄소가 25%이었으며, 가열시 caking이나 swelling현상은 거의 없었다[3].

Fig. 2는 Lakhra 갈탄의 열분해를 시험한 결과이다. Du Pont 951 TGA에서 허용되는 가장 높은 속도에 근접하는 100°C/min로 가열한 후 등온을 유지하였다. 아랫부분의 점선은 (3)식의  $t_{max2}$ 를 나타내는데 시료량이 많거나 온도가 낮을 때 8-10%의 차이를 보일 뿐 시료

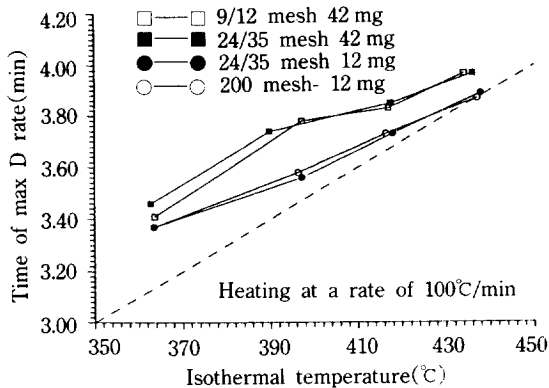


Fig. 2. Plot of time of maximum degradation rate vs. isothermal temperature for the pyrolysis of Pakistan Lakhra lignite.

량이 12 mg으로 적을 때에는 대개 1-2% 이하로 (3)식과 아주 근사하게 일치하였다. 즉 Lakhra 갈탄의 열분해는 sampling pan의 용량에 비추어 시료량을 무리하게 많이 하지 않는 한 대부분의 TGA 실험범위에서 Arrhenius 형태의 속도식으로 근사하게 설명될 수 있음을 입증하는 결과이다.

전체적으로 두드러지지는 않으나 고유치에 가까운 빈도함수와 활성화에너지를 얻기 위하여 시료량을 가능한 한 줄이는 것이 유리하였던 반면 시료의 입도 변화에 따른 효과는 크지 않았다. 이같은 결과는 여러 관점에서 해석이 가능하겠으나 물질전달의 관점에서 본다면, 951 TGA의 sampling pan의 형태가 원추에 가까운 원통형이고 purge 가스의 흐름이 원통형의 축방향이어서 sampling pan에 시료를 많이 채우면 채울수록 생성된 휘발분의 분출이 불리한 때문으로 설명할 수 있다. 휘발분 분출의 물리적 과정을 살펴보면 입자내 intraparticle diffusion, 충전층내의 interparticle dispersion, 그리고 충전층 외부의 질소가스에 의한 purge 과정 등 셋으로 나누어 볼 수 있다. 시료량증가는 가장 직접적으로 interparticle dispersion path를 증가시키나, 951 TGA에서는 sampling pan의 모양 및 배치 특성으로 말미암아 충전층 단위부피당 충전층외부 표면적도 아울러 현저하게 감소하여 Fig.2와 같이 시료량의 영향이 크게 나타난 것으로 생각된다.

### 3-2. 플라스틱의 열분해

PS와 PVC 두 종류를 시험하였다. PS는 (주)럭키의 상품명 25SP로 분자량은 대략 10만에서 20만 사이, 무게 10-20 mg 정도의 bead 형태였으며, PVC는 역시 (주)럭키의 상품명 LS100N, 분자량은 약 6만2천, 200

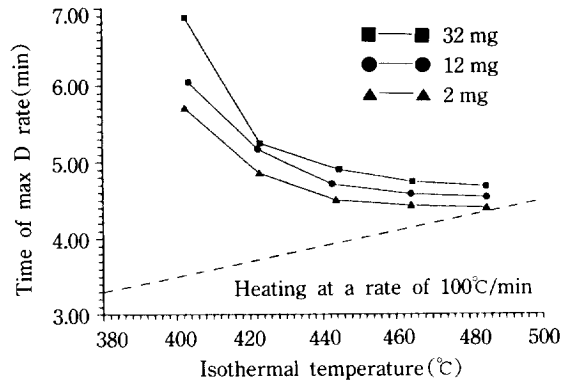


Fig. 3. Plot of time of maximum degradation rate vs. isothermal temperature for the pyrolysis of polystyrene.

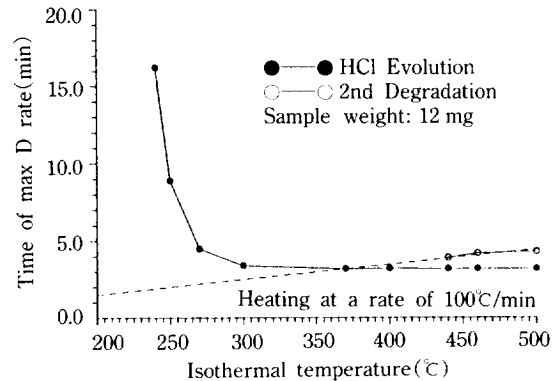


Fig. 4. Plot of time of maximum degradation rate vs. isothermal temperature for the pyrolysis of polyvinyl chloride.

mesh에 훨씬 못미치는 매우 가는 분말이었다.

Fig.3은 PS 열분해를 plotting한 결과이다. 앞의 석탄의 경우와는 달리 (3)식을 의미하는 아랫부분의 점선과는 상반된 경향을 나타내어 PS의 열분해를 Arrhenius 형태의 속도식만으로 설명하기에는 무리임을 보여주고 있다. 뿐만 아니라 이같은 PS의 경향은 시료량을 2 mg까지 줄여도  $T_c$ 에 대한  $t_{max2}$  변화의 기울기가 작아질 뿐 변하지 않아 시료량의 축소가 거의 도움이 되지 못하고 있다. 이는 김[2]이 최근 상세히 기술한 바와 같이, 온도가 올라감에 따라 시료의 분자결합이 분쇄되기에 앞서 시료가 용융되고 휘발분이 급격히 생성 및 분출되며 시료가 팽창되는 등 플라스틱의 열분해 과정이 단순한 Arrhenius 형태의 속도식의 범위내에 어떠한 방식으로든 포함되기에는 너무 복잡하기 때문이다.

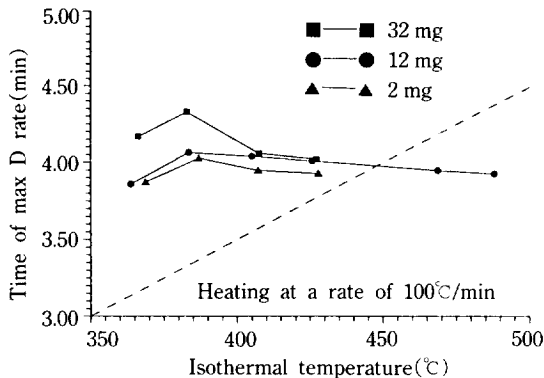


Fig. 5. Plot of time of maximum degradation rate vs. isothermal temperature for the pyrolysis of a passenger-car tire.

Fig. 4는 PVC의 열분해를 plotting한 결과이다. PVC는 HCl이 먼저 휘발된 후 나머지 부분들이 분해되는 2단계 분해양상을 보이며, PVC 12 mg을 100°C/min로 가열할 때 HCl의 휘발속도가 최대가 되는 온도는 371°C, 나머지 부분의 분해속도가 최대가 되는 온도는 515°C이었다. HCl 휘발부터 2차분해의 결과까지를 살펴보기 위하여 비교적 넓은 온도범위에 걸쳐 등온온도를 설정하였는데 초기에는 HCl 휘발만이 두드러지다가 HCl 휘발의  $T_{max1}$ 을 훨씬 넘어선 450°C 이후부터 2차분해의  $t_{max2}$ 도 나타나고 있다. HCl 휘발의 경우 등온온도의 증가에 따른  $t_{max2}$ 의 감소가 Fig. 3의 PS보다도 더욱 심하며 등온온도가  $T_{max1}$ 을 넘어섬에 따라  $t_{max2}$ 는  $T_{max1}$ 에 상응하는  $t_{max1}$  즉, 3.21분에 수렴하고 있다. HCl 휘발과는 달리 2차분해의  $t_{max2}$ 는 (3)식을 의미하는 아랫부분의 점선과 거의 일치하고 있는데, 용융 및 팽창 등 시료의 주요변화가 HCl 휘발과 더불어 일어날 뿐 2차분해는 비교적 Arrhenius 형태의 속도식에 근사하게 분해반응이 진행되기 때문인 것으로 해석된다.

### 3-3. 타이어의 열분해

Fig. 5는 타이어의 열분해를 plotting한 결과이다. 타이어의 구성은 타이어 종류에 따라 부위에 따라 다르나 보통 철심이나 직물을 제외하고 43%가 SBR, 33%가 carbon black, 22%가 extender oil, 나머지 2%가 ZnO, S 등 ingredients인 것으로 알려져 있다[4]. 이중 열분해의 주요 관심이 되는 부분은 SBR인데 타이어 조각 12 mg을 100°C/min로 가열하였을 때 butadiene 부분은 426°C에서 분해속도가 최대가 되며 styrene 부분은 489°C에서 분해속도가 최대가 된다.

Fig. 4의 PVC 경우와는 달리 두 물질의 분해온도 차

이가 크기 않아 butadiene의 분해속도가 최대가 되는 426°C 이상으로 충분히 온도를 올렸음에도 styrene의 분해속도가 최대가 되는  $t_{max2}$ 는 별도로 구별되지 않았다. 타이어의 열분해는 전체적으로 플라스틱의 성질을 지닌 SBR이 43%, 석탄과 유사하리라 예상되는 carbon black이 33% 혼합됨에 따라 Fig. 2의 석탄과 Fig. 3의 PS의 중간경향을 나타내었다.

## 4. 결 론

분석하고자 하는 TGA 결과가 Arrhenius 형태의 속도식에 얼마나 근접하고 있는가를 알아볼 수 있는 방법을 제시하고 이를 Lakhra 갈탄, PS, PVC, 승용차 타이어의 열분해 결과에 적용, 비교하였다. Lakhra 갈탄은 Du Pont 951 TGA에서 시료량을 너무 많이 하지 않는 한 열분해 결과를 Arrhenius 형태의 속도식으로 처리하여도 별무리가 없었던 반면 PS나 PVC 중 HCl 휘발들은 시료의 용융 및 팽창 등으로 말미암아 열분해 결과들이 Arrhenius 형태의 속도식과 큰 차이를 보였다. 타이어의 열분해는 구성의 특성상 갈탄과 플라스틱의 중간정도의 경향을 나타내었는데 역시 Arrhenius 형태의 속도식으로 해석하기는 어려울 것으로 판단되었다.

원론적인 이야기하기는 하나 분석하고자 하는 TGA 결과가 Arrhenius 형태의 속도식과 거리가 있다고 하여 data fitting에 의하여 빈도함수 A나 활성화에너지 E를 구할 수 없다는 말은 아니다. 중요한 점은 추정된 A와 E가 고유치와 너무 차이가 크다고 판단될 때에는 유사조건에서 상대적 비교 이상으로 확대 해석되지는 말아야 한다는 사실이다. 단적인 예로 PS나 PVC 등 열가소성 수지들의 특성분석을 위하여 TGA 분석을 행하고 이들 TGA 결과를 상호 비교하기 위한 수단으로서 산출된 A와 E를 이용하는 한 별문제가 되지 않는다. 그러나 공정개발을 위하여 TGA 실험을 행하고 이를 바탕으로 lab scale, bench scale, pilot scale 순으로 규모를 키우고자 할 때 TGA 결과로부터 산출된 A와 E가 고유치와 거리가 먼 것으로 드러난다면 이 때 A와 E는 TGA 규모에서만 적용되는 겉보기값일 뿐 여타 규모의 실험에는 적용할 수 없는 값들이다.

## 감 사

본 연구는 동력자원부 대체에너지 기술개발 사업의 일환으로 수행된 것입니다. 연구비를 지원하여 주신 동력자원부 및 담당기관에 감사드립니다.

## NOMENCLATURE

A : frequency factor [ $\text{min}^{-1}$ ]  
 E : activation energy [ $\text{kcal/mole}$ ]  
 R : ideal gas constant [ $1.987 \times 10^{-3} \text{kcal/mole} \cdot ^\circ\text{K}$ ]  
 T : temperature [degree]  
 $T_c$  : isothermal temperature [degree]  
 $T_o$  : initial temperature [degree]  
 t : time [min]  
 w : weight fraction  
 $\beta$  : heating rate [ $^\circ\text{C/min}$ ]  
 max1 : maximum degradation rate for heating with a constant rate of  $\beta$

max2 : maximum degradation rate when maintaining temperature  $T_c$  after heating with a rate of  $\beta$

## REFERENCES

1. Wendlandt, W. Wm.: "Thermal Methods of Analysis", 2nd Edn, Wiley, New York, NY(1974).
2. 김영성 : 화학공학, **29**, 503(1991).
3. 손재익외 : "파키스탄 석탄의 이용기술 연구 (I)", 한국동력자원연구소 연구보고서, 과학기술처(1987).
4. Bouvier, J. M., Charbel, F. and Gelus, M.: *Resources and Conservation*, **15**, 205(1987).