

## 페타이어로부터 유용성분의 회수에 관한 연구

李 德 秀

경원대학교 화학과

### A study on the recovery of useful components from waste tire

Duk-Soo Lee

*Dept. of Chemistry, Kyung Won University*

#### Abstract

A study on the recovery of useful components from waste tire. This study was carried out to investigate the recovery of fuel oil condensed from gases formed in the pyrolysis of waste tire. Energy to require the pyrolysis of waste tire was used the heat that was produced by the combustion of the gases from the pyrolysis of waste tire itself.

The results are as follows;

1. Energy to require forming the fuel oil by the pyrolysis of waste tire was used only 1/6 quantities of waste tire for forming fuel oil.
2. The formed fuel oil were light oil, Kerosene and gasoline
3. The pollutants of combustion gas of pyrolyzable gases was lower than emission source standard Value.

#### I. 서 론

현대는 산업이 고도로 발달됨에 따라 이에 대한 산업폐기물의 환경오염 문제가 대두되고 있다. 이와 같은 폐기물중에서 고무제품으로써

는 페타이어가 그 중심을 이루고 있으며 1987년<sup>1)</sup> 현재 국내 페타이어 추정 발생량은 114만개에 달한다. 이를 일부에서는 에너지자원<sup>2)</sup> 및 타분야에 이용될 뿐이다. 그러나 그 처리과정의 미비로 인하여 공중보건학상 내지는 오

염의 문제가 있으므로 해서 그 가치성에 대한 인식이 아직도 부족한 실정이다. 이들 고무제품의 재이용화에 관한 연구중 특히 유분회수에 대한 선진국들의 연구를 보면 1949년 Oakes<sup>3)</sup>는 polyethylene을 열분해시켜서 그 생성물에 대한 olefin계 분자결합에 관한 연구를 시초로 1979년 stafin<sup>4)</sup>은 polypropylene을 열분해시켜 그 생성물의 연료이용 가능성을 연구하였고 1977년 川瑞文郎<sup>5)</sup>은 polypropylene을 열분해할 때 Silica-Alumina를 이용하여 분해성 생성물을 얻는 특허를 얻었고 Wingfield<sup>6)</sup>는 열분해 생성물중 불순물 제거에 구리 및 아연을 사용하여 제거하는 방법으로 특허를 얻었다. 특히 페타이어를 이용하여 유분을 얻는 방법으로는 佐伯<sup>7)</sup> 등이 유동 열분해 과정을 통하여 벵커 C유 등급의 유분을 얻었으며 일본의 石川重工業<sup>8)</sup>에서 과열 수증기 열분해 방식으로 벵커 B유 등급을 얻어낸 바 있다. 1979년<sup>9)</sup> 브리지스탄 타이어와 일본 시멘트의 공동연구로 페타이어에서 얻은 중유를 시멘트 킬른의 연료로 이용하는데 성공하였다. 현재 우리나라는 페타이어의 연료 이용화가 부분적으로 이루어지고 있으나 대부분이 직화연소 및 열분해의 불완전연소 방법을 이용하므로써 대기오염의 문제점을 야기시킬 뿐만 아니라 연료 재이용화에 관한 이점을 악화시키는 경향이 있는 실정이다. 따라서 본 연구는 열량이 대단히 높은 페타이어로부터 양질의 유분을 회수할 수 있는 적합여부와 이에 부응하는 열분해 생성물의 회수방법의 개선 및 대

기오염을 최소한으로 줄일 수 있는 방법에 대하여 연구하였으며 특히 유분회수에 있어서 이제까지 저급 메르캄탄 및 황화수소, 치올계 등의 불순물 처리문제가 경제성에 맞지 않아 황 함량이 높은 저질 유분만을 회수하였던 방법을 개선하였으며 또한 열분해시키는데 필요로 하는 에너지도 폐기물 자체의 소각에서 생성되는 에너지를 이용하므로써 경제성이 맞고 폐기물 처리에도 큰 도움을 줄 수 있는 데에 그 목적을 두었다.

## II. 실험

### 1. 출발물질

국내에서 사용된 페타이어의 평균분석치는 다음 표 2.1과 같다.

### 2. 실험방법

1차 열분해실 ②에 페타이어를 투입하고 ①의 Fan으로 공기를 주입하여 열분해시킨다. 이의 재질은 SS-41로 하였으며 내벽은 두께 5cm 정도의 단열재로 처리하였다. ④는 열분해가스의 버너로써 그 재질은 SS-41과 단열재로 내장하였고 내부연소 온도는 1500°C를 견딜 수 있는 Castable로 처리하였다. ⑤는 페타이어를 투입하고 버너 ④에서 주입되는 열을 이용 약 367~400°C에서 열분해될 수 있도록 ② 및 ④와 같이 처리한 열분해로이다. ⑦은 ⑤에서 열분해된 가스를 응축시킬 수 있는 공냉방식의 응축기이며 이곳에서 응

Table 2.1 The ultimate analysis values of waste tire Components

Components	C	H	S	O	N	Fe or ash	Moisture	기 타
Weight(%)	81.5	7.0	1.5	2.5	2.3	4.0	1.2	

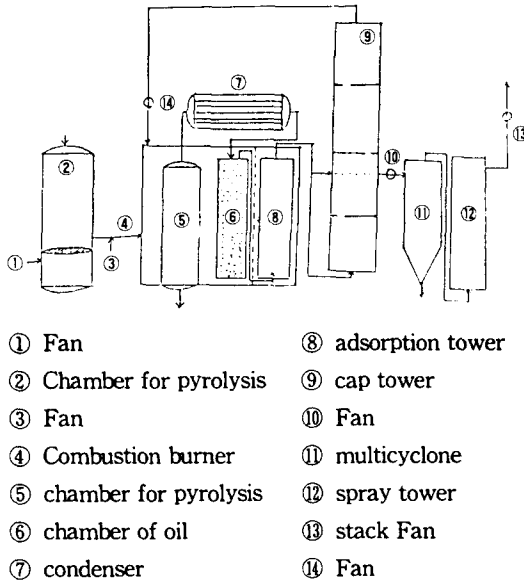


Fig. 2.1 Experimental apparatus for pyrolysis and recovering oil of waste tire

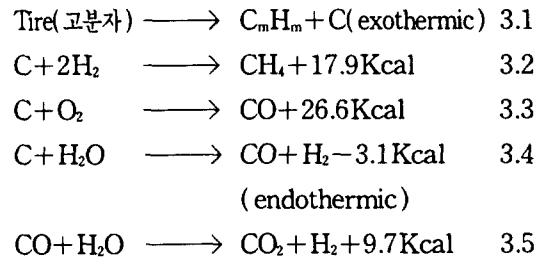
축된 유분은 ⑥의 분해실로 투입되어 재분해 가스화되고 이 가스가 ⑧의 흡착탑을 통하여 ⑨의 유분회수 단탑에서 비중차별로 유분이 회수된다. 이때 ⑨에서 생성된 저급 멜르칼탄 및 황화수는 Fan ⑭를 통하여 ④의 소각시에 분해되어 황산화물로 전환시키며 ②의 소각시 발생하는 분진 및 가스를 처리장치로 이송하기 위한 Fan ⑩을 통하여 ⑪의 멀티사이클론으로 도입되면 이곳에서 분진은 처리되고 난 후의 ⑫의 분무탑에서 가스를 포집한 후 Fan ⑬을 통하여 배출시킨다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 1차 열분해 생성물의 연소 및 연소조건

페타이어 시료 1kg에 대한 열분해 생성가스에 용량을 3.1Nm<sup>3</sup>/kg일때 진 발열량은 1868Kcal/Nm<sup>3</sup><sup>10)</sup>정도 얻을 수 있는 것으로 예측되었다. 본 실험에서 열분해 온도조건이 300~400°C 범위일때 열분해 생성물의 가스 조성 및 농도를 측정한 결과는 다음 표 3.1과 같다.

실험 2.2에서 열분해실 ②로부터 생성되는 가스를 ④의 버너에 도입하면서 ③의 Fan으로 120%의 공기를 도입하면서 표 3.1의 가스를 연소시킬 때 얻는 연소의 온도는 약 1400°C까지 상승한 것으로 측정되었다. 이 결과의 기본 반응식을 예측해 보면 다음과 같은 과정을 거쳐 열분해가 일어나는 것으로 생각된다.



식 3.1은 열분해 개시반응이며 식 3.2는 탄소의 수소화반응으로써 발열반응이 동반되어 열분해를 스스로 도울 수 있는 에너지를 공급하는 자동열분해 반응이 일어나는 것으로 생각된다<sup>11,12)</sup>. 이 열분해 지속시간은 약 8시간 정도이었다.

#### 2. 유분회수를 위한 열분해 온도

그림 3.1을 보면 국내산 페타이어의 시료중

Table 3.1 The ultimate analysis values of gas for pyrolysis of waste tire

Components	CO <sub>2</sub>	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
Weight(%)	8.4	5.7	2.2	7.2	7.1	7.6	61.5

량감소는 200°C 범위에서 시작하여 370°C 범위에서 중량감소가 급격히 증가하고 있으며 370~470°C 범위에서 중량감소 속도는 줄어드는 것으로 나타났다. 본 실험에서는 이와 같은 결과로 볼 때 유분회수를 위한 열분해 온도 범위를 약 450~500°C 범위로 하여 이때 생성되는 가스를 응축시켜 유분으로 회수하였다. 이때 생성되는 가스의 조성 및 농도를 측정 한 결과는 다음 표 3.2와 같다. 본 실험의 열분해는 공기를 차단한 상태에서 열분해를 지속시켰는데 그 이유는 田中<sup>13)</sup> 등이 밝힌 바와 같이 공기의 산화로 인한 가교반응이 일어나 탄성체 표면이 수산화되고 분해생성물의 탈출을

방해하게 되며 열 안정성이 좋지 않았다고 하였고 이 이유를 보면 다음과 같다.

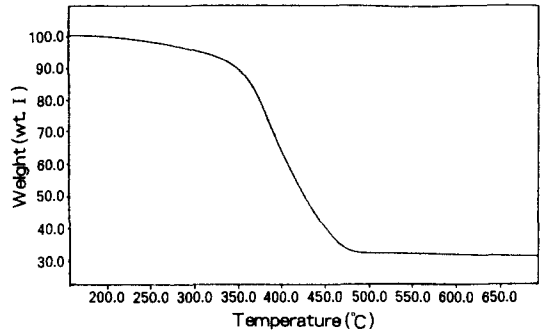


Fig. 3.1 Thermogravimetric curve for waste tire by heating rate(30°C/min)

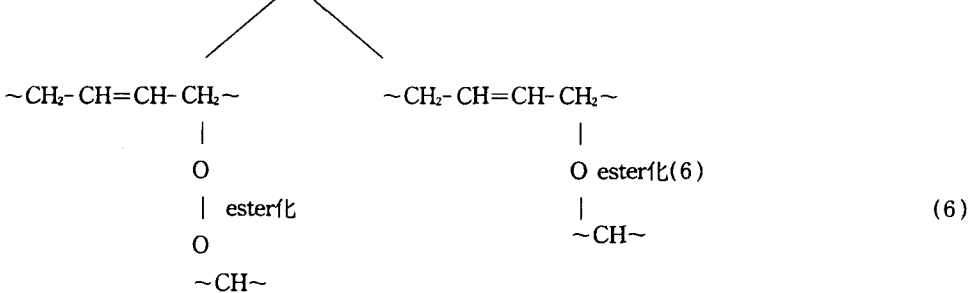
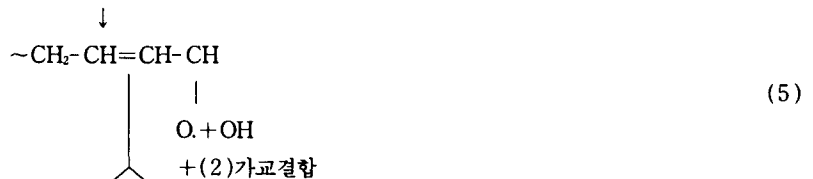
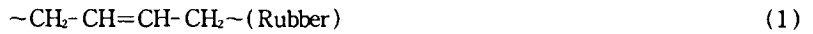


Table 3.2. The ultimate analysis values of gas for pyrolysis of waste tire

Components	H <sub>2</sub>	CmHn	Thiol or R·SH	moisture
mole(%)	14.9	67.2	12.9	5

즉 페타이어를 위의 반응과 같이 공기를 주입한 열분해를 지속시킬 경우 가교성이 강하여 절단보다는 (5)식의 Radical과 (2)식의 Radical이 결합하여 (6)식과 같은 ether형 가교가 일어나서 임계점이 지나야만 열분해가 일어나게 되고 또한 기체상 물질중에 ether, ester형의 혼합은 응축과정에서 유분의 생성 및 질을 저하시키는 결과를 가져왔다. 따라서 본 실험에서는 열분해실 ⑤, ⑥에서 공기를 차단하여 열분해를 일으키게 하였다.

### 3. 유분 회수를 위한 활성화에너지와 공급열량과의 관계

실험방법 2.2에서 열분해실 ⑤에서 공급해야 할 열량을 구하기 위하여 열분해실 ②에서 소각해야 할 페타이어량을 산출하는데에는 미분 열분해에 대한 반응속도의 연구<sup>14,15)</sup>를 이용하여 계산된 결과는 다음과 같다. 고체인 페타이어가 열분해 할 때 반응차수를 n차라 하고 시간 t에 대한 생성물 X와의 반응속도식은 다음과 같다.

$$\frac{dx}{dt} = K(1-X)^n \quad (1)$$

열분해가 진행될 수 있는 활성화에너지를 E\*라 하고 반응속도 상수 K는  $K = A \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$ <sup>16)</sup>를 이용하면 식 (1)은 다음과 같다. 여기서 A는 잣음률인자, R은 기체상수이다.

$$\frac{dx}{dt} = A(1-X)^n \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \quad (2)$$

식(2)를 직선식으로 하면

$$\ln \frac{dx}{dt} = n \ln(1-X) + \ln A - \frac{E^*}{RT}$$

따라서

$$\frac{d}{dt} \ln \left( \frac{dx}{dt} \right) = n \cdot \frac{d}{dt} \ln(1-X) - \frac{E^*}{R} \cdot \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (3)$$

식 (3)을 적분하면 다음 식 (4)와 같이 된다.

$$\Delta \ln \left( \frac{dx}{dt} \right) = n \Delta \ln(1-X) - \frac{E^*}{R} \Delta \left( \frac{1}{T} \right) \quad (4)$$

식 (4)를 정리하면

$$\frac{\Delta \ln \left( \frac{dx}{dt} \right)}{\Delta \ln(1-X)} = -\frac{E^*}{R} \cdot \frac{\Delta \left( \frac{1}{T} \right)}{\Delta \ln(1-X)} + n \quad (5)$$

식(5)에서  $\frac{\Delta \ln \left( \frac{dx}{dt} \right)}{\Delta \ln(1-X)}$  대  $\frac{\Delta \left( \frac{1}{T} \right)}{\Delta \ln(1-X)}$ 를 도해하면 1차 직선의 관계로부터 반응차수 n과 기울기  $-\frac{E^*}{R}$ 를 구할 수 있으며 이 기울기의 값으로부터 페타이어의 열분해에 필요한 활성화에너지 E\*를 구할 수 있다.

이 활성화에너지를 구하기 위하여 그림 3.1의 TGA 결과로부터 다음 표 3.3과 3.4를 구하였다.

표 3.4의 결과를 도해하면 그림 3.2와 같다. 그림 3.2를 보면 그 기울기  $\frac{E^*}{R}$ 의 값은 약 3703.703704이었으며 이로부터 활성화에너지 E\*는 약 328.5Kcal/Nm<sup>3</sup>이었다. 따라서 공기를 차단한 상태에서 페타이어를 열분해시키기 위한 활성화에너지 값은 열분해실 ②로부터

Table 3.3 Parameter of activation energy from weight loss data

	T(K)	X	$\frac{dx}{dt}$	$\frac{1}{T}$	$\ln(1-X)$	$\ln \frac{dx}{dt}$
1	503	0.0154	0.0022	0.00198	-0.0155198	-6.119297919
2	533	0.027	0.0034	0.00187	-0.0273712	-5.683979847
3	565	0.0424	0.0051	0.00177	-0.0433251	-5.280423271
4	593	0.0655	0.0066	0.00169	-0.0677436	-4.956636194
5	623	0.1117	0.0102	0.00160	-0.11844575	-4.585367559
6	653	0.2657	0.0221	0.00153	-0.30883761	-3.81217767
7	683	0.4659	0.0359	0.00146	-0.62717219	-3.327017983
8	713	0.6199	0.0454	0.00140	-0.96732090	-3.092243174

Table 3.4 Parameter of activation energy from weight loss data

	$\Delta\left(\frac{1}{T}\right)$	$\Delta \ln(1-X)$	$\Delta \ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$	$\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \ln(1-X)}$	$\frac{\Delta \ln\left(\frac{dx}{dt}\right)}{\Delta \ln(1-X)}$
1	0.0011	0.0118514	-0.435318072	0.009281603861	-36.73136271
2	0.00010	0.0159539	-0.403551576	0.00628059847	-25.29516776
3	0.00008	0.0244185	0.339507147	0.003276204517	-13.90368532
4	0.00009	0.05070215	-0.435318071	0.001775072655	-8.585791155
5	0.00007	0.19039186	-0.773189889	0.0003676627772	-4.061044884
6	0.00007	0.31833458	-0.485159687	0.0002198944268	-1.524055875
7	0.00006	0.34014871	-0.234774809	0.0001763934369	-0.690212257

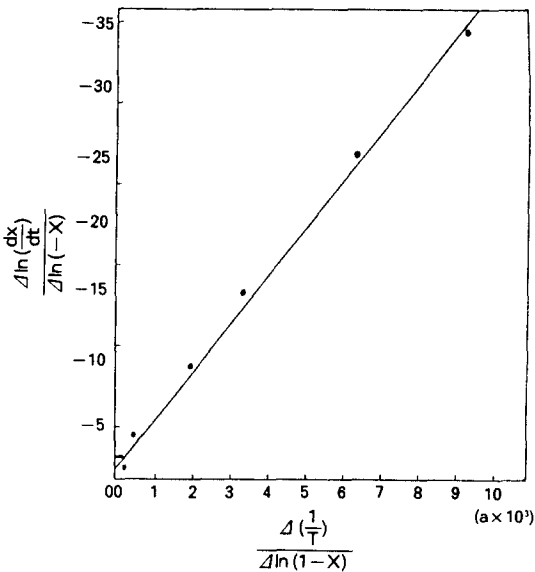


Fig. 3.2 Result determined from weight loss data by TGA for Waste tire

생성되는 발열량 1868Kcal/Nm<sup>3</sup>의  $\frac{1}{6}$ 에 상당하는 값이므로 유분을 얻기 위하여 열분해실 ②에서 열분해시켜야 할 페타이어의 양은 유분을 얻어야 할 페타이어 양의  $\frac{1}{6}$ 만 소각연소하면 충분히 활성화에너지를 얻을 것으로 생각된다.

4. 열분해 생성물의 확인

실험방법 2.2에서 ⑤에서 열분해될 가스가 응축기 ⑦을 통하여 응축된 유분을 SiO<sub>2</sub><sup>18</sup>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3:7)의 혼합물을 페타이어 양의  $\frac{1}{10}$  정도로 충전한 분해조에 도입한 후 40℃~300℃까지 열분해시킨 가스를 실리카겔을 채운 흡착탑 ⑧을 통하여 H<sub>2</sub>S, Mercaptane 등을 제

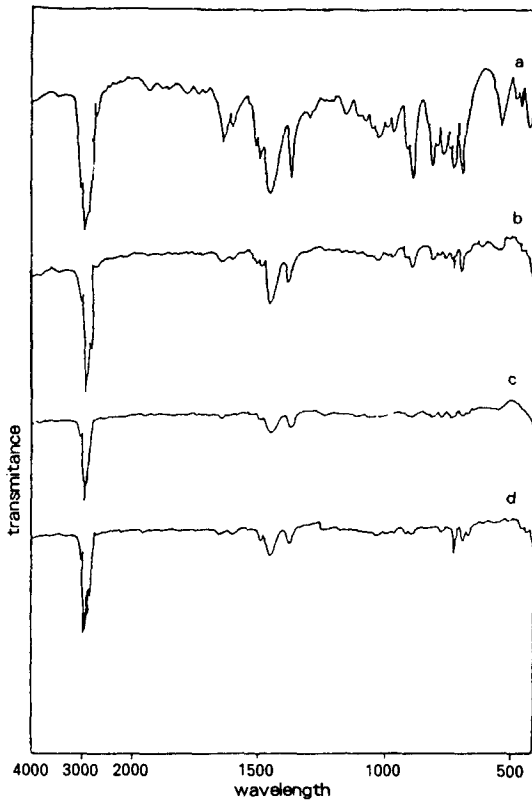


Fig. 3.3 IR spectrum of oil formed by pyrolysis for waste tire

거한 후 단탑 ⑨에서 가스의 비중차 별로 응축된 유분을 분석한 결과는 다음과 같다.

#### (1) 유분의 IR분석

그림 3.3에서 IR spectrum a는 열분해실 ⑤에서 열분해된 가스의 응축유분을 IR로 분석한 결과이다. a를 보면  $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 의 흡수파장 범위에서는 -C-H의 신축진동이 나타났으며 흡수파장  $1700\sim 200\text{cm}^{-1}$ 에서는 C=C의 2중결합에 대한 신축진동이 나타났다. 또한  $1300\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 에서는  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  및  $800\sim 900\text{cm}^{-1}$ 사이에서는  $\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$ 의 변각진동 띠가 나타났다. 이 결과로 볼 때 열

분해실 ⑤에서 분해촉매 없이 열분해시킨 유분은 대부분이 Olefine계열의 화합물과 parafine계열의 화합물이 혼합생성된 것으로 생각되며 특히  $1300\sim 1700\text{cm}^{-1}$ 의 파장범위에서의 흡수대는 2중결합을 가진 고리화합물이 대부분인 것으로 추측된다. b, c, d를 보면  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 촉매를 충전한 가스 흡착탑을 통과한 후 단탑에서 받아들인 유분의 IR spectrum이다. b는 olefine계열의 시슬형 탄화수소 및 a에서 나타났던 불포화 고리화합물이 촉매에 의하여 분해되어 단탑하단에서 응축된 경유급의 유분임이 확인되었다. c는 b의 경유급 상단에서 응축된 유분으로써 거의 parafine계열의 유분인 백등유 급으로 확인되었으며 d는 등유급 상단에서 응축된 유분으로 octane계열인 휘발유급의 유분임이 확인되었다.

#### (2) 유분의 GC-MS분석

다음 그림 3.4는 열분해실 ⑤에서 페타이어를  $370\sim 470^\circ\text{C}$ 의 범위에서 열분해하여 응축시킨 유분을 GC로 분석한 결과이다. 이들 피크의 확인은 GC-MS에 의해서 확인하였다. 이 결과를 다음 표 3.5에 나타내었다.

표 3.5를 보면 유분의 생성분자 구조는 대부분이 불포화방향족 고리화합물인 것으로 확인되었다. 이들 화합물의 탄소결합수는  $\text{C}_8\sim\text{C}_9$ 가 대부분이며 약간의  $\text{C}_{10}$ 의 결합구조도 가지고 있는 것으로 나타났다. GC에서 얻은 10종의 피크의 전체면적에 대한 각 화합물의 분포비율을 얻은 결과는 분자량이 92인 benzene-methyl- 및 분자량이 106인 benzene, 1,3-dimethyl- 이 약 71%를 차지하였으며 non-aromatic 화합물 분자량 136인 1-methyl-4,5-methyl-ethyl-의 분포비는 약 8% 정도이었

Table 3.5 Composition of oil forming by pyrolysis of waste tire

GC-Peak NO	Compound	Formular	molecular weight
1	benzene- methyl	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92
2	1,5- cyclo- octadiene	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>	108
3	1,3- cyclo- pentadiene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106
4	benzene, 1,3- dimethyl	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	106
5	benzene(1- methyl- ethyl)	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120
6	benzene(1,2,3- trimethyl)	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120
7	benzene(1- methyl- ethyl)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118
8	benzene(1- methyl- 4- ethyl)	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120
9	benzene 1- methyl 4,1- methyl- ethyl	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134
10	1- methyl- 4-5- methyl- ethyl	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136

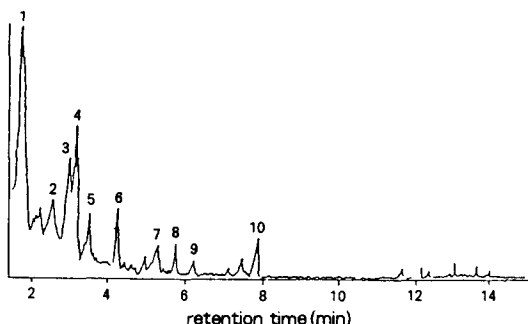


Fig. 3.4 GC. chromatogram of the pyrolysis product oil of waste tire.

으며 분자량 108과 106인 cyclo-octane과 cyclo- pentadiene이 약 9% 정도의 분포비를 나타내었고 기타 분자량이 106에서 120 및 134까지의 화합물은 대부분이 benzene고리 화합물이었다.

이상의 결과로 볼 때 (1)의 IR분석 결과와 거의 일치하는 것으로 생각된다. 따라서 열분해실 ⑤에서 열분해된 가스의 응축유분은 거의 aromatic화합물과 불포화 사슬탄화수소의 혼합 유분인 것으로 추측된다.

그림 3.5를 보면 탄소의 결합수가 C<sub>8</sub>인 경

우의 화합물이 거의 70% 정도 생성되며 C<sub>10</sub>의 경우는 10% 미만인 것으로 나타났는데 이는 열분해 과정에서 생성된 가스가 다음과 같은 메카니즘을 거쳐 생성되는 것으로 생각된다.

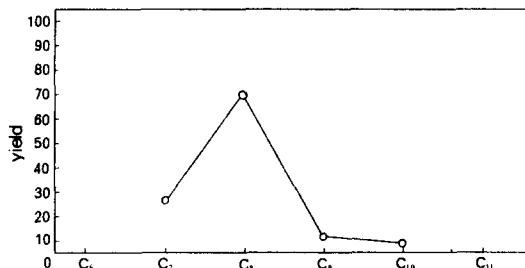
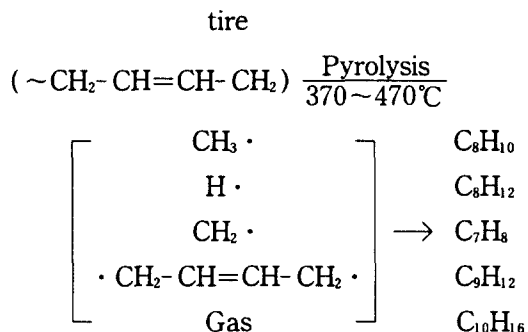


Fig. 3.5. Relation ship for Carbon bending number vs yield

즉 페타이어의 고분자 사슬이 끊겨 저탄소 Radical로 분해되거나 부타디인 Radical로 분해된 후 상온에서 응축된 유분의 화합물중에는 C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> 및 C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>의 생성물이 가장 큰 것으로 보이며 본 실험에서 얻어진 유분중에는 대부분이 cyclo-octadiene 및 cyclo-pentadiene, benzene,1,3- dimethyl의 화합물인 것으로 추측된다.

그림 3.6은 실험방법 2.2의 흡착탑 ⑧에서 최대한으로 황분을 제거한 가스를 비중차에 따라 단탑 ⑨에서 응축된 유분중 가장 하단에서 받아들인 시료의 GC 분석결과이다. 이들 피크를 GC-MS에 의하여 확인된 결과를 다음



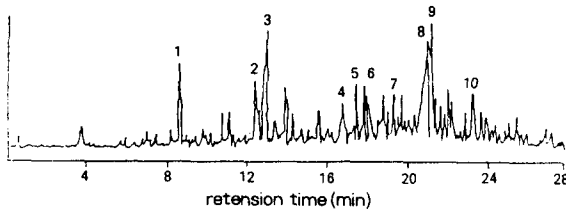


Fig. 3.6 GC Chromatogram of the Pyrolysis product oil of waste tire

Table 3.6 Composition of oil forming by pyrolysis of waste tire

GC-Peak NO	Compound	Formula	molecular weight
1	benzene- methyl-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92
2	benzene- ethyl-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106
3	benzene- 1,3- dimethyl	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106
4	Bicyclo [3,1,0]- hexane (isopropylidene- methyl)	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>	121
5	1- Lincnene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136
6	benzene, 1- ethyl- 4- methyl	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118
7	5- Undecene- 7,8 thenyl	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	178
8	benzene, 1- methyl- 4- (1- methyl ethyl)	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134
9	1- Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136
10	a- terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136

표 3.6에 나타내었다.

GC에서 얻은 피크의 전체면적에 대한 각 생성화합물의 분포비율을 보면 C<sub>7</sub>~C<sub>10</sub>까지의 benzene류가 전체의 61% 정도를 차지하고 있고 pyridine류가 약 10% C<sub>10</sub>의 사슬 화합물이 10% 정도인 것으로 나타났다. 이 결과로 볼 때 경유급<sup>19)</sup>의 유분은 페놀류 및 나프타렌류가 12~15%, 피리딘이 1~3%<sup>20)</sup>, 벤젠류가 60~65%인 분포를 가지고 있다. 그러나 탑 하단에서 얻어진 유분은 이 보다도 olefine계의 사슬화합물이 약 25%를 차지한 유분이므로 경유급 보다는 훨씬 양질의 유분인 것으로 생각된다.

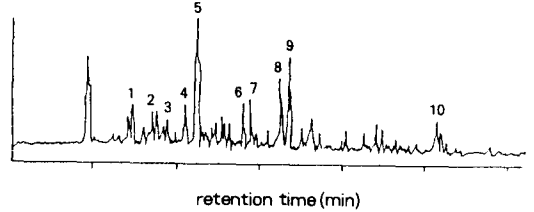


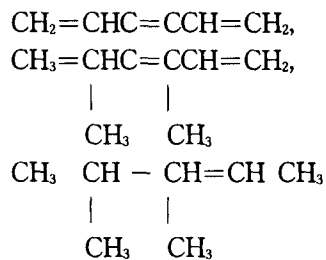
Fig. 3.7 GC Chromatogram of the Pyrolysis product oil of waste tire

그림 3.7은 실험방법 2.2의 단탑 ⑨의 중간단에서 응축된 유분을 받아낸 시료의 분석결과이다. 이들 피크를 GC-MS에 의하여 확인한 결과를 다음 표 3.7에 나타내었다.

Table 3.7 Composition of oil forming by pyrolysis of waste tire

GC-Peak NO	Compound	Formula	molecular weight
1	1,3- hexadiene- 5- yne	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78
2	1,3- pentadiene- 2,3- dimethyl	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub>	102
3	2- pentadiene, 2,3,4- trimethyl	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	112
4	Cyclo- butane- isopropylidene	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	96
5	benzene- methyl- cyclo- pentane, 1,2	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92
6	dimethyl- 3- methylene	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	114
7	cyclo- hexene, 4- ethenyl	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>	108
8	benzene- ethyl	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106
9	benzene- 1,2- dimethyl	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106
10	1- Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136

GC피크에서 얻은 각 화합물의 분포비율은 olefine계의 사슬화합물, 즉



등의 분포비가 약 17% 정도 차지하였으며 이들은 대부분이 C<sub>6</sub>~C<sub>8</sub>까지의 탄소결합의 불포화 탄화수소를 생성한 것으로 생각된다. 특히 하단에서 응축된 경유급의 유분보다는 벤젠류가 줄어든 분포비로써 약 45% 정도를 차지하고 있다. 그 이유는 상단에서 생성되는 유분은 하단에서 보다 분자량이 적거나 비중이 적은 유분으로 생성됨을 알 수 있다. 특히 C<sub>8</sub>의 결합유분중에서 보면 하단의 경우는 벤젠의 유도체가 대부분이었으나 중간단의 경우는 C<sub>8</sub>의 결합의 대부분의 물질이 pentane, butane, hexane의 계열의 cyclo-화 화합물인 것으로 나타났다. 따라서 중간단에서 응축된 유분은 실험 (1)에서 보는 바와 같이 약 30%의 benzene유도체와 사슬불포화탄화수소의 구조를 가진 유분으로써 경유급보다는 훨씬 양질인 등유급에 속하는 유분인 것으로 생각된다.

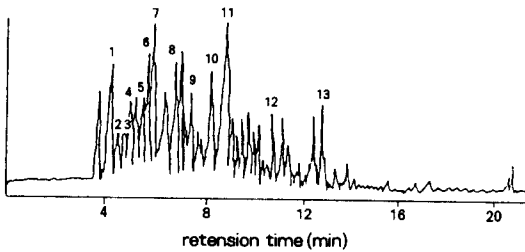


Fig. 3.8. GC. chromatogram of the pyrolysis product oil of waste tire

그림 3.8은 실험방법 2.2의 단탑 ⑨의 최상단에서 응축된 유분에 대한 GC분석의 결과이다. 이들 피크를 GC-MS에 의하여 확인한 결과를 표 3.8에 나타내었다. GC피크에서 얻은 각 화합물의 분포비율은 사슬 화합물이 중간단에서 생성된 것보다 약 18% 정도가 많은 30% 정도를 차지한 것으로 나타났으며 이들의 화학식은 1-Hexene, 3 methyl-2-pen-

tene, 2,3-dimethyl-1,3-pentadiene, 2,4,4-trimethyl-2-pentene 등으로써 C<sub>6</sub>의 화합물이 약 15%, C<sub>7</sub>의 것이 약 11%, C<sub>8</sub>의 화합물이 약 4% 정도를 차지하고 있다. Gasoline<sup>20</sup>의 GC를 보면 benzene 및 toluene계열이 상당수 차지하고 있는 것으로 볼 때 본 시료중에는 toluene계가 약 19.3% benzene계가 6.6% 정도를 함유한 유분임이 확인되었다.

Table 3.8 Composition of oil for ming by pyrolysis of waste tire

GC-Peak NO	Compound	Fomular	molecular weight
1	Cyclo-propane, 1,1-dimethyl	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	70
2	1-Hexene	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84
3	3 methyl-2-pentene	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84
4	2-pentene-3-methyl	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84
5	1,4-Cyclo-hexadiene	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	80
6	1-methyl-3,3-dimethyl-cyclo propane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	84 78
7	benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	96
8	1,3-pentadiene,2,3,- dimethyl	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	96
9	2-pentene-2,4,4- Trimethyl	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112
10	Cyclo-hexene-1-methyl	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	96
11	benzene-methyl	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	96
12	methene-isomer	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	138
13	benzene-1,2-dimethyl	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106

전체유분의 탄소결합수의 비율을 보면 C<sub>5</sub>가 11%, C<sub>6</sub>이 약 23%, C<sub>7</sub>이 35%, C<sub>8</sub>이 7.5%, C<sub>10</sub>이 3%인 것으로 나타났다. 이와 같은 결과로 볼 때 실험 (1)의 IR분석에서 그림 3.3의 d의 결과와 비교하면 aromatic 화합물이 극히 줄어든 양질의 유분으로써 Gasoline과 유사한 성질을 가진 유분인 것으로 추측된다.

실험 2.2에서 최종으로 생성된 유분을 회수하는 생성메카니즘은 다음과 같이 진행되는 것으로 볼 수 있다.



등이 혼합된 것으로서 약 3%를 차지하고 있으나 이는 팬 ⑭를 거쳐 연소실로 들어가 모두 연소된다. 이상의 공정을 통해서 열분해 생성물은 회수되고 연소실 ②에서 열분해된 후 소각처리된 연소가스중의 오염물에 대한 분석치는 다음 표 3.10과 같다. 표 3.10을 보면 분진은 연료조성중의 회분 및 페타이어의 불완전 연소된 카본블랙 및 탄소의 성분인 것으로 추측되며 황산화물의 배출은 타이어 제조과정에서 첨가된 가황제 및 단답 ⑨에서 배출된 메르캄탄이 산화되어 황산화물로 배출된 것으로 판단되며 이 때 안정된 화합물은 SO<sub>2</sub>로써 탄산수소<sup>21)</sup>의 산화와 동시에 일어난다. 질소산화물의 배출은 고온 연소영역에서 과량의 공

기중의 질소분이 산화된, 즉 NO<sup>22)</sup>의 형태로 배출되는 것으로 추측된다.

일산화탄소 및 이산화탄소의 배출은 2차연소에서 C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>의 산화과정이 그 원인<sup>23)</sup>이라 할 수 있다. 알데히드의 배출은 열분해 가스중의 불포화 올레핀계의 탄화수소의 연소속도가 빠를 경우에 불완전 산화되어 배출된 것으로 생각된다. 본 실험에서는 실험방법 2.2에서 ④에서 연소된 후 배출되는 연소가스를 ⑪인 멀티사이클톤에서 분진을 처리한 후 ⑫의 분무탑으로 도입하고 이를 물을 이용한 향류 접촉식으로 가스중의 황산화물 및 질소산화물을 처리한 후 ⑬의 Fan을 통하여 배출시킨 결과 배출 가스중의 오염물 측정치는 표 3.10과 같다.

Table 3.10. Result of experimental analysis for pollutants of combustion gas

Components	Particulate	SO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	CO	HCHO	odor	Soot
Conc	29.5mg/Nm <sup>3</sup>	100ppm	36ppm	108ppm	1ppm	1dog	1dog

#### IV. 결 론

1. 페타이어를 열분해시켜 유분을 생성시키는 데 필요한 에너지는 유분을 얻기 위한 페타이어량의 1/6만 연소처리하는 것으로 충분하였다.
2. 공기차단 상태에서 페타이어를 열분해시킨 가스를 공기냉각시켜 비중차 별로 얻은 유분은 경유, 등유, 휘발유급의 양질 유분을 얻을 수 있었다.
3. 전체 공정을 통하여 배출되는 오염물질의 배출농도는 그 기준치 이하로써 극히 낮은 농도로 측정되었다.

#### 참 고 문 헌

1. 한국동력자원연구소, 「폐자원 재활용 촉진 방안 연구」, 1985.
2. 이덕수의 1인, 경원대 학술연구 논문, pp. 736~742, 1989.
3. W.G.Oakes, R.B.Richard, "The thermal degradation alkaly Dev., Northwich, May 26th", pp.2929~2935
4. H.Kenneth Staffin, Robert Staffin, R.B. Roaper, "Conversion of Atactic polypropylene waste of Fuel oil." proc, inter.sos. Energy convers.Eng. Conf. 14th., 2, pp. 1656~1657, 1979.

5. 川瑞文郎, Japan, PAT.NO 52-14743, 1977.
6. Robert C, Wing field, Jr. Jacob Blaslow and Roy L.Gealer, USA. PAT. NO 4515, 659, 1985.
7. 佐伯, 化學裝置, 18, [12], 53, 1976.
8. 한국자원재생공사, 페타이어의 재자원화, p.66, 1988.
9. ブリツストン, New Letter, 2.7, NO.10. 1979.
10. 이덕수의 1인, "경원대학교 학술연구논문집", pp.738~739, 1989.
11. Chemical engineering "Industrial waste and solid waste engineering" Mcgraw-Hill, CO., New York, pp.265~272, 1980.
12. E.Douglas, M.Webb and G.B.Daborn of the warren spring Laboratory  
The pyrolysis of waste and product assessment, U.K.
13. 田中, 日本ゴム協會誌, 41,675.1986.
14. Homer E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", Analytical Chemistry, VOL.29, NO.11.November 1957.
15. Eli, S.Freeman, and Aenjamin carroll, Joul.phs.chem.VOL.62, pp.394~397, 1958.
16. C.H.F.Tipper, "Chemical Kinetics" VOL.2, pp.190~193, 1979.
17. 이덕수의 1인, "경원대학교 학술연구 논문집" pp.738~739, 1989.
18. Byong-Hyon Kim, "Organic reaction on the surface of the alumina" progress in chemistry & Chemical industry", 22, 6, pp.250~257, 1982.
19. Encydo paedia, phsica- chimica, p.555.
20. Alltech, "Everything for chromatography", GC application, p.128.
21. C.F.Cullis, and M.M.R. Mulcahy, "The Kinetics of combustion gaseous sulfur compounds", combust Flame, VOL.18, p.225, 1972.
22. L.S.Caretti, R.G.Sawyer and E.S.Starkman, "The formation of Nitric oxide in combustion processes", Univ of coliformia, Report, NO.TS-68-1, 1968.