

## 열분해 공정을 이용한 원료고무와 타이어의 분해 특성

김 원 일 · 김 형 진\* · 정 수 경\* · 홍 인 권†

\*김포대학 환경토목과, 단국대학교 화학공학과  
(1999년 8월 3일 접수, 1999년 10월 7일 채택)

### Decomposition Characteristics of Raw Rubber and Tire by Thermal Degradation Process

Won-Il Kim, Hyung-Jin Kim\*, Soo-Kyung Jung\*, and In-Kwon Hong†

\*Department of Environmental and Civil Engineering, Kimpo College, Kimpo 415-870, Korea

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received August 3, 1999; accepted October 7, 1999)

요 약: 열분해 공정을 이용하여 원료고무(SBR)와 타이어를 분해한 결과 온도가 증가함에 따라 액상 생성물의 수율이 전반적으로 증가하고 기상 생성물의 수율은 감소하는 경향을 보였다. SBR의 경우 700 °C에서 액상 생성물의 수율이 86%로 최대값을 보인후 700 °C 이상에서는 액상 생성물의 수율이 약간 감소하였으며, 타이어의 경우 700 °C에서 액상 생성물의 수율이 55%로 최대값을 보였다. 가열 속도에 따른 SBR과 타이어의 생성물 수율 변화는 가열 속도가 증가할수록 액상 생성물의 수율은 증가하고 기상 생성물의 수율은 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. SBR과 타이어의 열분해 후 생성된 액상 생성물의 수평균 분자량은 740~2486, 740~1719로 나타났으며, 39~40 kJ/g의 발열량을 나타내었다. 또한 GC-MSD로 분석한 결과 50 여 가지의 유기화합물이 생성되는 것으로 나타났으며 대부분 방향족 화합물이 많이 형성되는 것을 확인하였다. 분해 잔류물의 SEM 분석 결과 열분해 온도가 증가함에 따라 입자의 크기는 감소하며 입자가 균일함을 알 수 있었으며, BET로 표면적을 측정된 결과 열분해 온도가 증가함에 따라 비표면적은 증가하는 경향을 보였으며 47~63 m<sup>2</sup>/g의 표면적을 나타내었다. 따라서 열분해 공정의 경우 열분해 온도는 700 °C 가열 속도는 높게 조업하는 것이 바람직하며 비활성 기체를 계속 흘려주는 것이 액상 생성물의 수율을 높일 수 있으며, 액상 생성물은 연료로써 사용이 가능하고 잔류물은 카본 블랙이나 활성탄으로 사용이 가능할 것으로 사료된다.

**Abstract:** Tire and raw material of tire, i.e., SBR were degraded using pyrolysis process. The yield of pyrolytic oil was increased and that of gas was decreased with increase of operating temperature in pyrolysis. And the yield of pyrolytic oil was increased and that of gas and char was decreased with increase of heating rate. The maximum oil yields of SBR and tire were 86% and 55% each at 700 °C with a heating rate of 20 °C /min. The number average molecular weight ranges of SBR and tire were 740~2486, 740~1719, and the calorific value of SBR and tire was 39~40 kJ/g. The oil components were consisted of mostly 50 aromatic compounds. The particle size was decreased and the surface area was increased with increase of operating temperature, and the BET surface area was 47~63 m<sup>2</sup>/g. The optimum condition of pyrolysis was the temperature of 700 °C with heating rate of 20 °C, and the reactor was continuously purged with inert gas to sweep the evolved gases from the reaction zone.

**Keywords:** pyrolysis process, pyrolytic oil, tire and SBR, calorific value

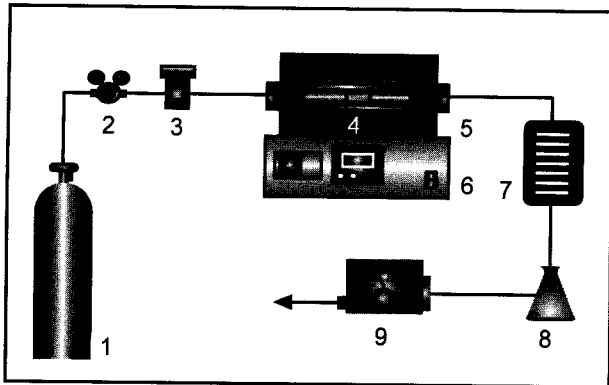
## 1. 서 론

국내 연간 1차 사용후 타이어는 약 1700만 개(1997년도)이며, 중량기준 약 21 만톤에 달한다. 이 중 일부는 재생 타이어, 재생고무, 분말고무 등으로 재활용되고 있으나, 그 양은 소량으로서 사용 후 폐타이어는 방치되어 심각한 환경문제로 대두되고 있다[1]. 1차 사용 후 타이어의 처리 방법을 분류하면 타이어를 원형으로 직접 이용하는 것과 열 이용, 가공 이용하는 방법으로 나눌 수 있다. 열 이용법은 다시 시멘트 킬른 연소법과 건류소각 또는 열분해 등으로 분류할 수 있으며, 가공 이용법은 폐타이어로 재생 타이어를 생산하거나 고무 분말로 재생해서 재생 고무로 재활용하는 방법과 절단해서 이용하는 등의 재생법이 있다[2-4]. 직접 매립을 하는 경우 토양 내에서 분해가 되지 않기 때문에 2차 환경오염 문제를 야기하게 된다. 또한 국내에서 소규모 처리방식으로 보급되어 있는

건류소각 방식은 건류가스 중에 타르(tar) 응축성 가스 등이 다량 포함되므로 저장 수송이 어려워 대규모 처리 방식으로는 적용이 어렵고 건류가스 중에 다이옥신에 대한 규제 기준에 맞추어 시설을 갖추어야 하므로 이에 따른 시설 투자를 요한다[5]. 근래에는 열분해를 통해 오일이나 가스를 생성시켜 연료로 사용하고, 분해 잔류물을 활성탄이나 카본 블랙 등으로 재사용하는 열분해법이 많이 연구되어 왔으며[6-12], 외국에서는 이미 오래 전에 상용화된 공정으로까지 개발된 바 있다[13,14]. 이와 같은 1차 사용 후 타이어의 처리문제와 타이어가 가지는 잠재에너지 효과를 평가할 때 다양한 형태의 재활용기술 개발이 요구된다.

열분해는 원료물질을 산소와 접촉이 없는 고온 상태에서 열을 지속적으로 가하여 분해시켜 가연성의 기체 혹은 액체 상태의 연료를 회수하는 방법이다. 따라서 본 연구에서는 고분자 폐기물의 일반 열분해 공정에 앞서 항공기나 자동차 등의 타이어에 주원료로 이용되며 각종 범용 고무제품의 원료인 SBR과 타이어를 열분해 공정을 이용하여 분해하고 각 공정에서 생성되는 오일을 GPC를 이용하여 분자량의 변화를 측정하여 분해정도를 관찰하였으며,

† 주 저자 (e-mail: khong@dankook.ac.kr)



1. Cylinder  
2. Forward pressure regulator  
3. Metering valve  
4. Ceramic boat  
5. Furnace  
6. Temperature controller  
7. Cooling trap  
8. Vessel  
9. Wet gas meter

Figure 1. The schematic diagram of pyrolysis apparatus.

FT-IR을 이용하여 미세구조 변화를 관찰하였다. 또한 GC-MSD를 이용하여 생성된 오일의 조성을 분석하였다. 열분해에서 발생된 고체 잔류물은 SEM으로 표면의 모폴로지 특성을 관찰하였고 BET를 이용하여 비표면적을 측정하였으며, 원소 분석을 통하여 잔류물의 조성을 관찰하였다. 또한 생성된 액상 생성물의 에너지로서의 잠재성을 평가하기 위하여 calorimeter를 이용하여 발열량을 측정하였다. 이와 같은 연구로부터 열분해 공정을 이용한 분해 공정의 특성을 평가하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료선정과 전처리

사용된 원료고무는 SBR #1502와 #1778 grade(국내산, K사 제품)를 사용하였는데 이는 styrene을 23.5% 함유하고 있으며, 안료 없이 낮은 온도에서 중합된 것이며, 특히 SBR #1778은 extender oil과 함께 중합된 것이다. 또한 SBR은 실험에 사용되기 전에 70 °C로 유지된 oven에서 일주일 이상 보관하여 수분에 의한 영향을 배제한 후 사용하였다. GPC 분석 결과 SBR의 수평균 분자량은 1027883이었고, 무게평균 분자량은 1229721로 나타났다. 또한 사용된 타이어는 스틸 라디알 720(국내산, K사제품)이며, 원소분석 결과 탄소와 수소가 93% 이상 함유되어 있고, 공업분석에 의하면 휘발성 물질과 고정탄소가 약 98% 정도를 차지함을 알 수 있다. 또한 타이어 제조시 사용된 원료로는 SBR이 60.50% 카본 블랙이 31.17%로써 이 두 성분이 주원료임을 알 수 있다.

### 2.2. 반응기설계와 열분해

SBR과 타이어를 열분해하기 위한 실험장치를 Figure 1에 나타내었다. 본 연구에서 반응기는 수평 관형 전기로를 사용하였으며, 부피가 250.0 cm<sup>3</sup>인 수평형 반응기는 외경이 2.54 cm이고 길이가 65 cm인 저압용 sus tube로 제작하였다. 세라믹으로 제작된 boat에 일정량의 시료를 충전하고, 시료의 연소를 방지하기 위하여 고순도 질소를 60 mL/min의 유량으로 흘려서 비활성 분위기를 유지시켰다. 반응기 내부의 온도는 시료의 윗 부분에 열전대를 위치시켜 측정하였으며, 온도 제어기는 PID제어기(HY-P100, Hanyoung Electronic Co.)를 사용하여 ±2 °C 범위에서 사용하였다. 반응기와 액상 응축부의 연결 부분은 생성물의 응축을 방지하기 위하여 열선(heating tape)을 이용하여 반응기의 온도와 동일하게 유지하

는 한편 최대 온도는 400 °C로 유지시켰다. 열분해시 생성되는 기상 생성물을 응축시키기 위하여 cooling trap과 cooling circulator를 사용하여 0 °C 이하로 유지시켰다. 열분해시 시료의 형상 및 boat의 모양, 반응기내에서의 위치 등에 따라 열전달의 효과가 현저하게 나타나므로 이들을 동일한 조건으로 설정하고 실험을 수행하였다. 시료 3 g을 정량하여 세라믹 boat에 적재하고, 측정 온도의 오차를 최소화하기 위하여 열전대를 boat에 최대한 밀착시켜 측정하였다. 열분해 공정에 영향을 미치는 변수로는 최종온도, 가열속도, 시료의 크기 및 형상, 체류시간, 압력, 촉매, 기체의 분위기 등이다. 본 연구에서는 최종온도의 영향을 관찰하기 위하여 300 °C부터 900 °C까지 100 °C의 간격으로 증가시키면서 실험하였으며 가열속도의 영향을 관찰하기 위하여 가열속도를 10, 20, 40, 80 °C/min으로 선정하여 실험을 수행하였다. 각각의 가열속도에 따라 최종온도에 도달한 후 2시간을 유지하여 반응을 종결시켰다. 액상 생성물의 수율은 반응이 완결된 후 응축부에 생성된 생성물을 얻어 실험계로 측정하여 구하였으며, 기상 생성물의 수율은 초기 적재된 시료에서 액상 생성물의 무게와 반응기 내에 잔류한 양을 빼고 측정하였다.

### 2.3. 기기분석

열분해 공정에 의한 액상 생성물의 분자량 변화로부터 분해 정도를 관찰하기 위하여 GPC(Waters 410, Waters Co.)를 사용하여 분석하였는데 이동상으로 tetrahydrofuran(HPLC grade, Duksan Chemicals Co.)을 사용하였고, column (Waters Styragel HR3, HR4, HR5E, HR1, Waters Co.) 4개를 직렬로 연결하여 분자량의 변화와 분자량 분포를 관찰하였다. 또한 FT-IR(Shimadzu 8501, Shimadzu Co.)을 이용하여 각 생성물들의 미세구조의 변화를 관찰하였으며, 열분해시 생성되는 액상 생성물의 조성을 GC-MSD(HP 5890 series II-HP 5972 series, Hewlett Packard Co.)를 이용하여 분석하였는데, 50 °C에서 300 °C까지 5 °C/min으로 승온하면서 분석하였으며, 검출기의 온도는 280 °C로 유지하였다. 시료는 2 μL를 주입하였으며, 컬럼은 길이 30 m, 내경 0.25 mm인 HP-5MS 컬럼을 사용하였다. 이동상으로 헬륨을 사용하였으며 column head pressure는 15 psi, split ratio는 100 : 1로 설정하였다. 액상 생성물의 원료로서의 잠재가능성을 알아보기 위해 calorimeter(AC-300, LECO Co.)를 이용하여 발열량을 측정하였고 생성된 고체 잔류물의 조성을 관찰하기 위하여 원소분석기를 이용하여 원소분석을 수행하였다. 또한 생성된 고체 잔류물의 카본 블랙과 활성탄으로의 이용 가능성을 평가하기 위하여 BET 비표면적 측정장치(BET surface analyzer, Micromeritics 2010)를 사용하여 비표면적을 측정하였으며, 표면의 모폴로지는 SEM(JSM 5800, JEOL Co.)을 이용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 생성물의 수율 특성

열분해 공정에서 생성물의 수율에 직접적인 영향을 미치는 변수로는 열분해 온도, 가열 속도, 체류시간, 압력, 촉매, 그리고 분위기 등이다. 그 중에서도 열분해 온도는 운전비용과 직접적인 관련이 있고 생성물의 수율과 특성에 밀접한 관계가 있기 때문에 열분해 공정에 있어서 가장 중요한 변수이다.

열분해 온도 변화에 따른 생성물의 수율을 Figure 2, 3에 나타내었는데 SBR #1502의 열분해 경우 Figure 2에서 나타난 바와 같이 열분해 온도가 300 °C에서는 액상과 기상 생성물의 수율이 아주 적게 나타나고 char의 수율은 상당히 크게 나타났는데 이는 SBR #1502의 분해가 거의 이루어지지 않은 것으로 보이며, 열분해 온도

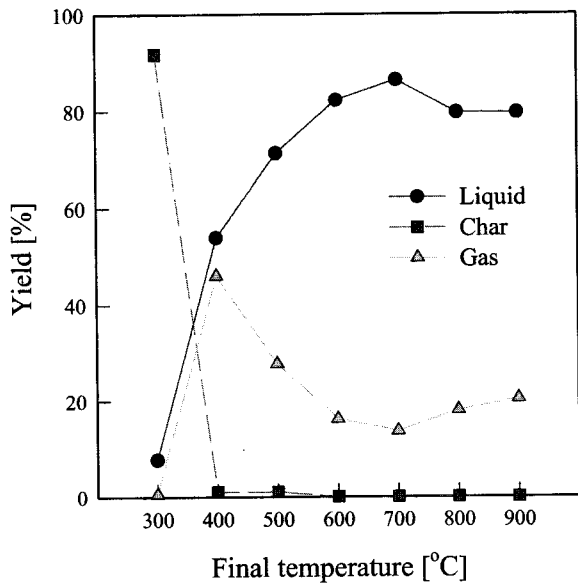


Figure 2. Yield of pyrolytic products with final temperature in SBR #1502 pyrolysis.

가 400 °C 이상에서는 char의 생성이 거의 없는 것으로 나타나는데 이로부터 공정 온도가 400 °C 이상에서 SBR #1502의 분해가 이루어짐을 알 수 있다. 또한 열분해 온도가 증가함에 따라 액상 생성물의 수율이 전반적으로 증가하는 경향을 보임을 알 수 있다. 그러나 700 °C에서 액상 생성물의 수율이 최대값을 보이다가 700 °C 이상에서는 액상 생성물의 수율이 약간 감소함을 보이는데 이는 상대적으로 저온에서는 탄화수소가 완전히 분해되지 않고 상대적으로 고온에서는 분해가 활발히 진행되어 액상 생성물의 수율이 감소하는 대신 기상 생성물의 수율이 높아지기 때문인 것으로 사료된다. 이로부터 타이어의 열분해에 있어서 열분해 온도를 설정하는 데에도 최적 조건이 존재함을 알 수 있다.

타이어 분해의 경우 Figure 3에서 보는 바와 같이 열분해 온도가 300 °C일 때 액상과 기상 생성물의 수율은 약 10% 정도로 아주 낮았으며 이에 비해 char의 수율은 상당히 크게 나타나는데 이는 SBR #1502의 열분해 경향과 비슷함을 알 수 있다. 또한 열분해 온도가 증가함에 따라 액상 생성물의 수율은 증가하고 기상 생성물의 수율은 감소하는 경향을 가짐을 알 수 있으며, 열분해 온도가 700 °C일 경우에 액상 생성물의 수율은 55%로 가장 높게 나타났으며 char의 수율은 열분해 온도에 대해 약간씩 감소하는 것으로 나타났다.

열분해 온도를 700 °C로 고정하고 가열 속도에 따른 SBR #1502와 타이어의 액상, 고상, 기상 생성물의 수율 변화를 Figure 4, 5에 나타내었다. Figure 4는 SBR #1502의 수율 변화를 나타낸 그림으로 액상 생성물은 76~89%의 수율을 보였고 기상 생성물은 11~24% 정도의 수율을 나타내었으며 char의 생성은 거의 없었다. 또한 가열 속도가 증가할수록 액상 생성물의 수율은 증가하고 기상 생성물의 수율은 감소하는 경향을 가짐을 알 수 있다. 타이어 열분해의 경우 Figure 5에서 볼 수 있듯이 char와 기상 생성물의 수율은 가열 속도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이며 이와는 반대로 액상 생성물의 수율은 증가하는 경향을 보인다. 가열 속도가 증가함에 따라 액상 생성물의 수율은 51~60%였으며, 기상 생성물은 11~16%, char는 30~33%의 수율을 나타내었다. 이와 같이 char의 수율은 가열 속도가 증가함에 따라 감소하는데 이는 char 속의 고형 탄화수소가 휘발하기 때문이다. 다시 말하면 char가 부

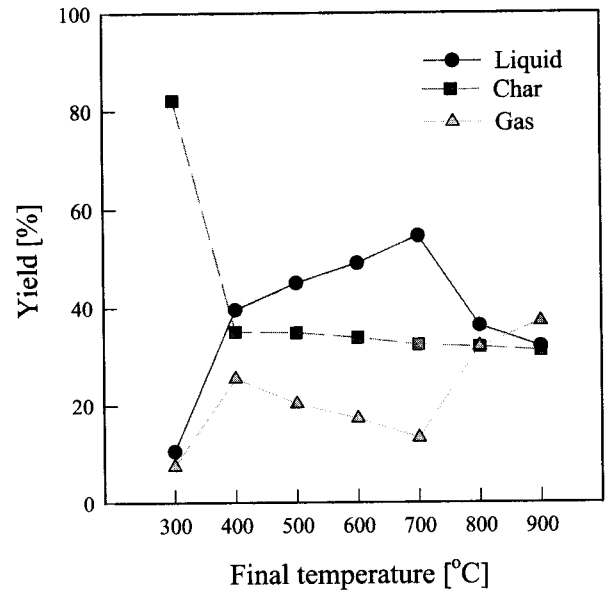


Figure 3. Yield of pyrolytic products with final temperature in tire pyrolysis.

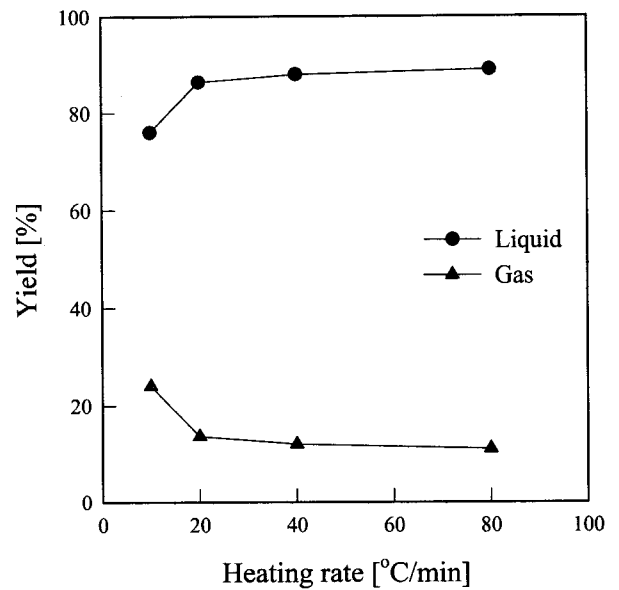


Figure 4. Yield of pyrolytic products with heating rate in SBR #1502 pyrolysis.

분적으로 기체화하는 것을 의미한다. 반응기내에서 액상 생성물의 체류시간이 증가할 경우 char의 형성을 초래하여 오일의 수율은 감소하며 이 경우 열분해 온도와 가열 속도에만 의존하는 것이 아니라 특정한 변수 즉, 반응기의 크기, 반응기 외벽으로부터 시료까지의 열전달 효율, 기체의 체류시간에도 의존하는 것으로 사료된다. 따라서 가열속도를 크게 하고 체류시간을 짧게 할 경우 액상 생성물의 형성을 촉진시키는데 그 이유는 높은 분자량의 화학종이 완전히 기화되기 전에 액상으로 응축되기 때문이며, 열분해에서 생성된 액상 생성물을 반응기내에서 제거하므로써 char의 형성을 초래하는 2차 반응을 감소시킬 수 있으며, 이로써 액상 생성물의 수율을 증가시킬 수 있다. 본 연구에서처럼 질소 기체를 계속 흘려줌으로써 반응기내에 존재하는 기상 생성물을 제거할 수 있으며, 이

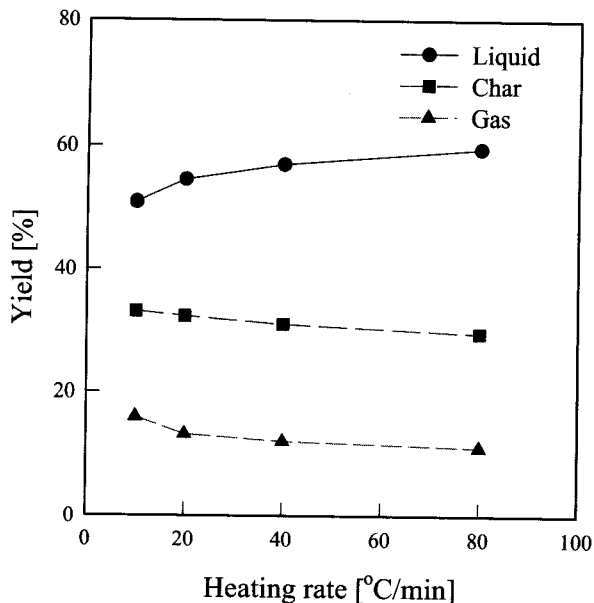


Figure 5. Yield of pyrolytic products with heating rate in tire pyrolysis.

로써 char의 형성을 억제하고 액상 생성물의 수율을 증가시킬 수 있다. 이와 같은 결과는 Roy와 Unsworth[15], Benallal 등[16]의 연구에서도 확인할 수 있다.

이로부터 SBR이나 타이어 열분해의 경우 액상 수율을 높이기 위해서는 최적의 열분해 온도와 가열 속도가 존재함을 알 수 있으며, 일반적으로 가열 속도가 증가하면 더 높은 에너지에 의한 분해 속도의 증가로 생성된 휘발분이 보다 저분자의 가스와 탄소를 많이 포함한 성분으로 분해될 기회가 작아지기 때문에 오일의 수율이 증가하는 것으로 사료된다. 본 연구에서는 액상 생성물의 수율의 관점에서 볼 때 열분해 온도는 700 °C가 가장 적합하며, 가열 속도가 증가할수록 수율은 증가하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 액상 생성물의 수율을 높이고자 할 경우 열분해 온도는 낮게 유지하고 비활성 기체를 흘려줌으로써 수율을 최대화할 수 있고, char의 수율을 높이고자 할 경우에는 비활성 기체를 흘려주지 않는 것이 바람직한 것으로 알려져 있다.

### 3.2. 분자량 분포

SBR #1502와 타이어의 열분해 공정에서 가열 속도를 20 °C/min으로 고정하였을 때 열분해 온도에 따른 액상 생성물의 분자량과 분산도를 측정할 결과를 Table 1에 나타내었다. 열분해 공정에 의한 액상 생성물은 열은 갈색의 점성이 높은 액상으로 얻어졌으며 생성물의 분자량 측정을 위해 THF로 희석하여 GPC 분석을 수행하였다. 표에서 나타나는 것처럼 SBR #1502 열분해 후 생성된 액상 생성물의 수평균 분자량과 무게평균 분자량은 각각 740~2486, 1307~2874로 나타났으며, 분산도는 1.11~1.99의 범위에서 나타났다. 타이어의 열분해에서도 SBR #1502와 비슷하게 수평균 분자량과 무게평균 분자량은 각각 740~1719, 1087~2219로 나타났으며, 분산도는 1.29~1.67의 범위에서 나타났다. 석유의 분자량과 비교해 보면 경유(light fuel oil)는 50~900의 분자량 범위를 갖으며, 경질 중유(heavy fuel oil)는 50~10,000 정도의 분자량 범위를 갖는다. 따라서 SBR과 타이어의 열분해에서 생성된 액상 생성물은 경질 중유와 비슷한 분자량 범위를 갖으며 따라서 종류온도 범위도 경질 중유와 유사할 것으로 예측된다.

또한 SBR #1502와 타이어의 열분해 시 가열 속도에 따른 액상

Table 1. Molecular Weight and Polydispersity of Pyrolytic Oil with Final Temperature at a Heating Rate of 20 °C/min

Material		300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
SBR #1502	M <sub>n</sub>	2342	740	2057	2486	1644	2220	712
	M <sub>w</sub>	2874	1473	2280	2768	2372	2529	1307
	Pd*	1.23	1.99	1.11	1.11	1.44	1.14	1.84
Tire	M <sub>n</sub>	1644	1719	689	740	770	916	717
	M <sub>w</sub>	2121	2219	1087	1193	1249	1430	1194
	Pd*	1.29	1.29	1.58	1.61	1.62	1.56	1.67

\*Pd: Polydispersity

Table 2. Molecular Weight and Polydispersity of Pyrolytic Oil with Various Heating Rate up to 700 °C

Material		10 °C/min	20 °C/min	40 °C/min	80 °C/min
SBR #1502	M <sub>n</sub>	1455	1644	1144	1771
	M <sub>w</sub>	2047	2372	2258	2358
	Pd*	1.41	1.44	1.97	1.33
Tire	M <sub>n</sub>	1707	770	757	785
	M <sub>w</sub>	3180	1249	1337	1405
	Pd*	1.86	1.62	1.77	1.79

\*Pd: Polydispersity

생성물의 분자량과 분산도 변화를 Table 2에 나타내었다. SBR #1502의 분해 경우 표에 나타난 것처럼 무게평균 분자량과 수평균 분자량은 가열 속도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이는데 이는 가열 속도가 증가함에 따라 반응시간이 감소하기 때문인 것으로 사료된다. 분산도의 경우 가열 속도가 80 °C/min일 때 1.33으로 가장 낮게 나타났다. 타이어 분해의 경우는 표에 나타난 바와 같이 가열 속도가 20 °C/min 이상에서는 수평균 분자량과 무게평균 분자량이 비슷한 값을 나타내었고 분산도는 1.62~1.86 범위에 있으며 SBR #1502와 타이어 모두 2 이하의 분산도를 가짐을 확인할 수 있다. 일반적인 경우 random chain scission일 경우에는 chain의 분해에 의해 분자량분포는 점점 narrow해지며, 그에 따라 분산도가 약 2.0에 근접하기 때문에 SBR #1502와 타이어의 분해에 있어서도 chain end scission보다는 random chain scission이 더 우세하게 일어났을 것으로 사료된다.

### 3.3. 분해 생성물의 성분 인식

Figure 6과 7은 SBR #1502와 타이어의 열분해 공정에서 가열 속도가 20 °C/min이고 열분해 온도가 700 °C일 때 액상 생성물에 대한 GC-MSD 분석결과를 total ion chromatogram으로 나타낸 것이다. 가열 속도에 따른 액상 생성물의 조성을 Table 3, 4에 나타내었는데 가열 속도에 따라 조성의 차이는 있지만 대략적으로 50여 가지의 유기화합물이 생성되는 것으로 나타났으며 대부분 방향족 유기화합물이 많이 형성되는 것을 확인할 수 있다.

열분해 온도가 증가할수록 지방족의 수율은 감소하는 반면 방향족의 수율은 증가하는 경향을 보이고 있는데 이는 Lucchesi와 Maschio[17], Kaminsky와 Sinn[18], Cypres와 Bettens[19], Wolfson [20] 등의 연구 결과와도 일치함을 알 수 있으며, 이러한 경향은

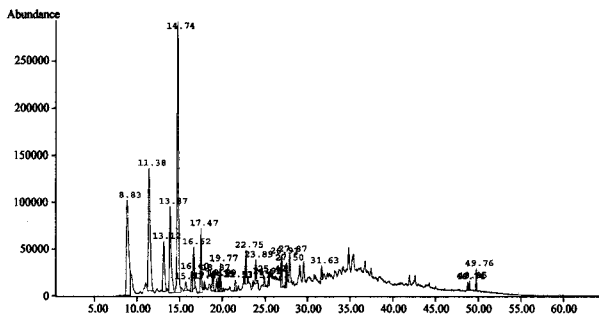


Figure 6. Total ion chromatogram of SBR #1502 pyrolytic products with 20 °C/min up to 700 °C.

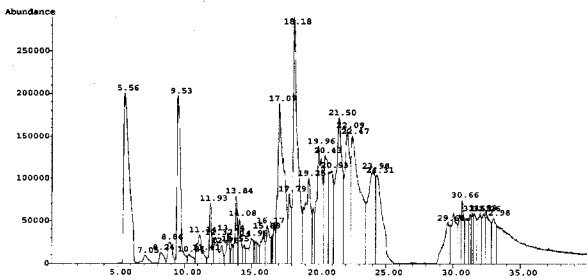


Figure 7. Total ion chromatogram of tire pyrolytic products with 20 °C/min up to 700 °C.

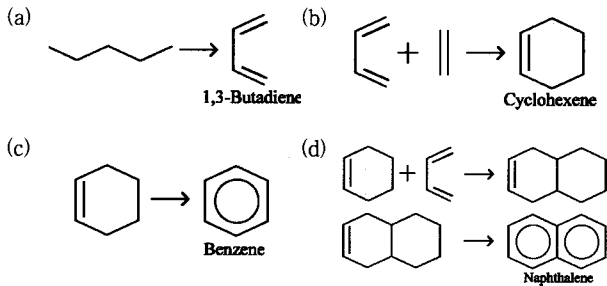


Figure 8. Diels-Alder reaction for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in tire pyrolysis[19].

Diels-Alder 반응 메커니즘에 기인하는 것으로 사료된다. Figure 8 에 Diels-Alder 반응 메커니즘을 나타내었다. 타이어의 열분해에서 생성된 ethene, propene, 1,3-butadiene 등이 cyclic alkene을 형성한 후 탈수소화(dehydrogenation) 반응에 의해 단일 고리를 갖는 방향족 화합물을 형성하며 이로부터 naphthalene, phenanthrene과 같은 다환 방향족 화합물을 형성하는 것이다. 높은 온도에서 분자량이 큰 alkene류가 C<sub>4</sub>~C<sub>6</sub>의 분자량이 작은 alkene류로 분해된 후 탈수소화 반응을 통해 butadiene과 같은 di-alkene류를 형성하며, butadiene은 ethene, propene과 결합하여 Diels-Alder 반응에 의해 benzene, toluene, ethylbenzene, styrene과 같은 방향족 화합물을 형성한다. 이로부터 분자량이 높은 다환 방향족 화합물은 방향족 화합물과 olefin의 결합에 의해 형성된다. 또한 반응기내의 체류시간이 증가할수록 다환 방향족 화합물의 수율도 증가함을 확인할 수 있다.

3.4. 미세구조 변화

액상 생성물의 미세구조의 변화를 관찰하기 위하여 FT-IR로 분

Table 3. Composition of Pyrolytic oil from SBR #1502 Analyzed by GC-MSD

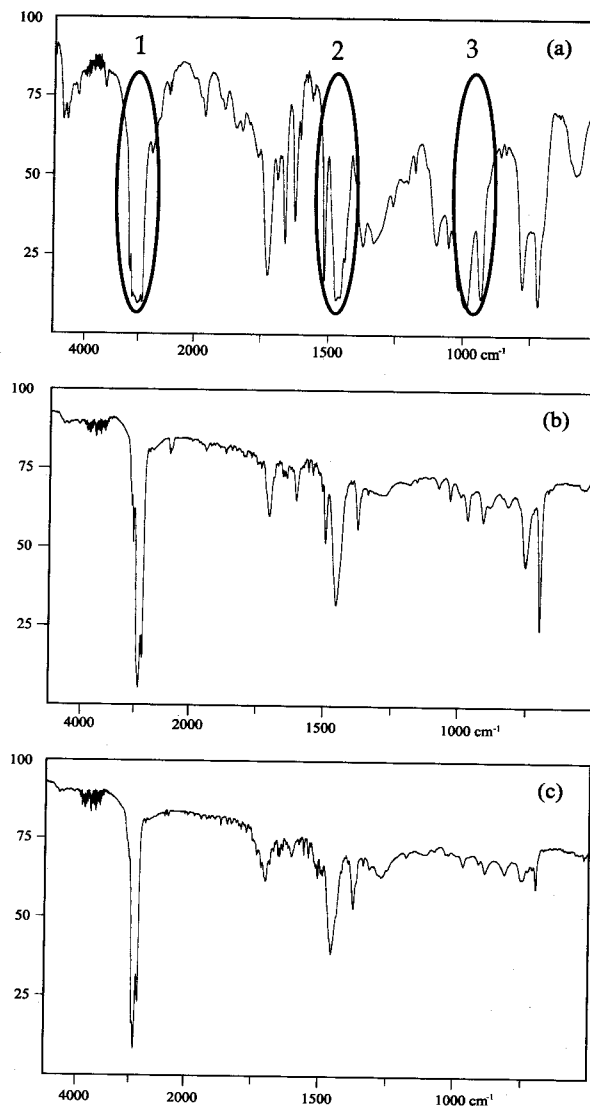
Compound	MW	Heating Rate [°C/min]			
		10	20	40	80
benzene	78	0.287		0.798	
toluene	92	17.247	17.815	7.139	12.711
ethyl-benzene	106	13.688	11.339	8.754	8.088
styrene	104	25.896	29.374	28.444	31.772
propyl-benzene	120	3.696	3.481	2.798	2.162
1-propenyl-benzene	118	2.887	1.761	1.754	1.460
1-propynyl-benzene	116	0.942			2.654
butyl-benzene	134		2.090	2.041	1.392
pentyl-benzene	148		2.798		
6-phenyl-2-hexyne	158	0.436	1.921		
(1-methylethyl)-benzene	120	0.686			
(1-methylethenyl)-benzene	118	6.205	5.270	5.557	4.280
(2-methyl-1-propenyl)-benzene	132	0.510			0.956
1-ethenyl-2-methyl-benzene	118	1.441	0.643	3.611	1.535
1-methyl-2-(2-propenyl)-benzene	132			0.348	
1,1'-(1-ethenyl-1,3-propanediyl)bis-benzene	222		1.622		1.453
2-ethenyl-1,3-dimethyl-benzene	132			0.829	0.944
1,1'-biphenyl	154			3.592	3.463
4-pentenyl-benzene	146			0.381	
2-methyl-1,1'-biphenyl	168	1.047	0.999	1.205	
2,4-di(1-phenylethyl)phenol	302	0.556	2.263	2.394	0.518
cyclopropyl-benzene	118	2.057			
cyclopentyl-benzene	146		0.667	0.732	
1-cyclopenten-1-yl-benzene	144	4.405	2.768	4.693	
3-cyclohexene-1-yl-benzene	158	2.296	2.296	4.169	2.693
1-methyl-2-phenyl-cyclopropane	132		0.750		
indene	116		0.932	2.460	
2,3-dihydro-indene	118		1.203	0.794	
1-methyl-indene	130	3.501		3.583	2.526
2,3-dihydro-2-methyl-indene	132			0.422	
1-methylene-indene	128			4.170	
azulene	128				
1,2,3,3'-tetrahydro-azulene	132			0.313	
naphthalene	128	3.077	1.719		5.343
1-methyl-naphthalene	142	5.012		5.202	4.178
1-(2-propenyl)-naphthalene	168				0.918
1,2,3,4-tetrahydro-1,5,7-trimethyl-naphthalene	174	0.408			
1,4,5,8-tetrahydro-4,8-ethenonaphthalene	158		0.869		0.364
1,2,7,7'-tetrahydro-1-cyclopropa[b] naphthalene	144				
1,3-dimethyl-naphthalene	156				
2,5-dimethyl-1,3-hexadiene	110	0.463			
2-methyl-3-methylene-1-hepten-5-yne	120				
2,4-dimethyl-2,3-heptadiene-5-yne	120		0.875	0.396	
1,5-diethenyl-3-methyl-2-methylene-cyclohexane	162				0.334
4-ethenyl-cyclohexene	108	3.257	6.221	3.709	5.768
cis-5,6-diethenyl-cyclooctene	162		0.324	0.509	
Total		100	100	100	100

석하였다. 전반적으로 각 실험변수에 따른 액상 생성물의 미세구조 특성은 비슷한 경향을 나타내었으며, Figure 9에 열분해 공정에 의한 SBR과 타이어의 FT-IR spectra를 나타내었다. 그림에서 (a)는 분해 전 SBR #1502의 spectrum이고 (b)와 (c)는 각각 SBR #1502와 타이어 열분해 후 생성된 액상 생성물의 spectrum이다. (a)를 보면 위치 1(3000~3100 cm<sup>-1</sup>)과 2(1425~1600 cm<sup>-1</sup>)에서 styrene의 peak가 나타나며 3(970 cm<sup>-1</sup>) 부근에서의 butadiene의 peak를 확인할 수 있다.

**Table 4.** Composition of Pyrolytic Oil from Tire Analyzed by GC-MSD

Compound	MW	Heating Rate[°C/min]			
		10	20	40	80
1,3,5-cycloheptatriene	92	0.211		0.607	
4-ethyl-cyclohexene	108	0.506	0.705		0.701
ethylbenzene	106	1.002	2.559		1.382
styrene	104	3.550	4.621	0.958	9.388
(1-bromoethyl)-benzene	184	0.687	1.352	1.845	0.195
propylbenzene	120	1.532			1.541
1-ethyl-4-methylbenzene	120	0.226	0.367		0.207
(1-methylethyl)-benzene	118	0.298	0.964	0.308	1.694
2-propenylbenzene	118	0.204			0.757
$\alpha$ -methylbenzenemethanol	122				0.336
2-propenylbenzene	118	1.326	1.025	0.356	0.631
1-ethenyl-2-methylbenzene	118	0.287	0.264		0.165
1H-indene	116	0.985	0.534	0.352	1.614
benzenepropanal	134	0.229		0.659	0.691
(2-methyl-1-propenyl)benzene	132	0.298	1.023	0.575	0.364
1-methyl-2-(2-propenyl)-benzene	132	0.302	0.425	0.331	
2-ethenyl-1,4-dimethylbenzene	132	0.687	0.663	0.836	0.592
(1-methyl-1-propenyl)benzene	132	0.559		0.606	0.614
(2-methyl-2-propenyl)benzene	132	0.985	1.205	0.813	
5,7-dimethyltricyclo[3.3.0.0(2,4).0(3,6)]oct-7-ene	132	12.230	10.953	5.961	13.073
2-butyltetrahydro-furan	132	8.457	5.623	6.643	
cis-5,6-diethenylcyclooctene	162	0.668	0.558	1.829	1.094
azulene	128	15.609	8.553	10.002	11.651
1-methylene-1H-indene	128	5.834	8.163	13.775	
cyclopentylbenzene	146	5.219	2.916	7.406	1.340
cyclohexylbenzene	160	2.674	2.465	5.142	3.547
benzenepentanal	162	2.514	0.673	3.348	
1-ethyl-3H-indene	144	6.953	3.332	7.187	3.762
1,1-dimethyl-1H-indene	144	2.582		3.184	2.995
2-methylnaphthalene	142	6.349	7.468	5.805	8.679
1-methylnaphthalene	142		5.190	4.999	5.137
3-cyclohexen-1-yl-benzene	158	5.553	10.493	8.804	8.961
2-ethylnaphthalene	154	2.649	1.326	4.166	4.839
1,1'-biphenyl	154	5.539	7.725	4.110	7.715
1,3-dimethylnaphthalene	156	2.526	4.295		2.397
1,3a,6,8a-tetrahydro-1,6-ethenoazulene	156	0.275			0.155
1,1'-(1,3-propanediyl)bis-benzene	196		1.126		0.795
1,2,3,3a,4,9,10,10a-octahydro-benzofluzulene	186		0.359		0.154
5,6-dimethyl-bicyclo[8.2.2]tetradeca-5,10,12,13-tetraene	214	0.336	2.658		0.317
pentacyclo[8.6.0.0(1,15).0(2,4).0(2,9)]hexadeca-7,11-diene	212				0.260
1,1'-[3-(2-phenylethylidene)-1,5-pentanedyl]bis-benzene	326	0.159			0.570
6-heptynylbenzene	172		0.298		0.930
2-(methylamino)-benzoic acid, methyl ester	165		0.119		0.150
Total		100	100	100	100

Figure 9의 (b)와 (c)에서 알 수 있듯이 SBR #1502와 타이어 열분해 후 생성된 액상 생성물의 spectrum을 비교해 보면 거의 비슷함을 알 수 있으며, SBR #1502의 경우 700과 760  $\text{cm}^{-1}$ 에서 상당히 큰 peak가 나타나는데 타이어에서는 peak가 작게 나타남을 알 수 있다. 3000~3100  $\text{cm}^{-1}$ 에서 =C-H의 신축진동(stretching vibration)에 의한 peak를 발견할 수 있는데 이로부터 방향족이 존재함을 확인할 수 있다. 2800~3000  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H의 신축진동에 의한 peak와 1350~1475  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H의 변형진동(deformation vibration)에 의한 peak를 발견할 수 있는데 이로부터 alkane이 존재함을 확인할 수 있다. 또한 1650~1750  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C=O의 신축진동에 의한 peak로부터 ketone이나 aldehyde가 존재함을 확인할 수 있으며, 1575~1675  $\text{cm}^{-1}$ 와 875~950  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 peak는 C=C의 신축진동

**Figure 9.** FT-IR spectra of SBR #1502 (a) and pyrolytic oil of SBR #1502 (b) and tire (c) at 700 °C.

에 의해 나타나는데 이로부터 alkane이 존재함을 확인할 수 있다. 675~900  $\text{cm}^{-1}$ 와 1575~1625  $\text{cm}^{-1}$ 의 peak는 alkane, alkene, 단일 고리 또는 다환 방향족이 존재함을 의미한다.

### 3.5. 분해물의 에너지 잠재성

SBR과 타이어의 열분해에서 생성된 액상 생성물의 발열량을 측정된 결과 39~40 kJ/g의 발열량을 나타내었는데 kerosene, diesel, 경유, 중유의 발열량보다는 작게 나타나지만 연료로서의 활용이 가능한 것으로 사료된다. 또한 인화 온도(flash point)의 경우 kerosene은 40 °C, diesel은 75 °C, 경유는 79 °C인데 이에 비해 액상 생성물은 14~18 °C의 인화 온도를 갖으며 그 이유는 액상 생성물의 조성이 넓은 중유 온도 범위를 갖는 화합물로 구성되어 있기 때문이다.

### 3.6. Pyroblack의 응용

#### 3.6.1. 원소 분석

열분해로부터 생성되는 카본 블랙은 편의상 열분해 카본 블랙(pyrolysis carbon black) 또는 pyroblack이라 호칭되고 있으며, 카

**Table 5.** Elemental Composition of Pyroblack with Final Temperature

Final Temperature [°C]	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Ash (%)
300	77.640	5.817	0.091	1.204	15.248
400	76.260	0.524	0.057	2.032	21.127
500	76.617	0.353	0.031	2.073	20.926
600	78.733	0.320	0.064	2.014	18.869
700	78.936	0.343	0.058	1.959	18.704
800	81.907	0.262	0.052	2.259	15.520
900	82.074	0.241	0.185	2.240	15.260

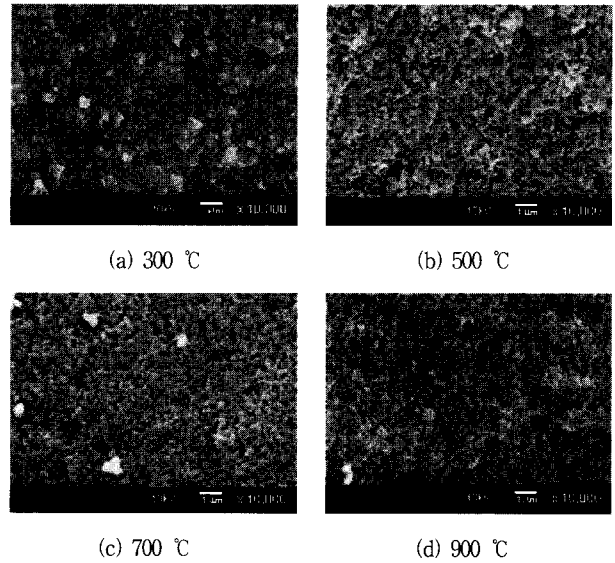
**Table 6.** Elemental Composition of Pyroblack with Various Heating Rates

Heating Rate [°C/min]	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Ash (%)
10	79.500	0.350	0.005	2.064	18.081
20	78.936	0.343	0.058	1.959	18.704
40	79.755	0.332	0.043	2.101	17.769
80	77.941	0.397	0.040	2.061	19.561

본 블랙 제조과정 중 천연가스의 열분해로부터 생성되는 thermal black과는 완전히 구분된다. 고무의 보강제로써 가장 널리 쓰이는 카본 블랙은 탄화수소 기체나 오일의 열분해에 의해 생성되는 입자의 직경이 매우 작은 미세한 탄소분말로서 각종 고무제품의 보강제, 페인트나 잉크의 착색제 등으로 광범위하게 사용되고 있는 물질이다. 하지만 생산량의 90% 정도가 타이어의 modulus나 마모 특성을 향상시키는 충전제로서 사용되고 있다. 자동차 타이어에는 약 31.7% 정도의 카본 블랙이 충전제로서 사용되어지며 이러한 카본 블랙을 열분해 공정에 의해 회수할 수 있다.

Table 5는 열분해 온도에 따라 생성된 pyroblack의 원소분석 결과를 나타낸 표이다. 표에서 알 수 있듯이 탄소 함량이 76~82%를 차지하고 있으며 열분해 온도가 증가함에 따라 탄소 함량이 증가함을 알 수 있다. 상업용 카본 블랙의 원소 조성과 비교하여 볼 때 상업용 카본 블랙은 탄소 함량이 98%를 차지하고 있어 pyroblack의 탄소 함량이 상업용 카본 블랙에 비해 적은 것을 알 수 있는데 이는 상대적으로 무기물과 ash를 많이 포함하고 있기 때문이다. Table 6은 가열 속도에 따른 pyroblack의 원소 조성을 나타내었는데 대부분의 원소 함량이 가열 속도에 대해 일정한 값을 갖는 것으로 나타났다.

수소의 경우 열분해 온도에 따라 거의 일정한 값을 갖는데 이는 수소가 안정한 상태로 존재하는 것으로 사료된다. 특히 황의 경우 상업용 카본 블랙과 비교할 때 황의 함량이 상당히 큼을 알 수 있는데 이는 시료에 함유된 황이 pyroblack에 고정되어 있기 때문이다. 이러한 C-S의 surface group은 황화 가스나 카본 블랙이 열을 흡수하는 동안 형성될 수 있으며, 주로 탄소 구조의 흡착이나 화학 흡착에 기인한 것으로 사료된다. 즉, 타이어 제조시 가황된 고무가 열분해 과정 동안 결합되어 있던 황성분이 분리되고 카본 블랙 표면에 고정되는 것으로 pyroblack의 C-S 결합은 고온에서도 안정한 것으로 사료된다. 또한 타이어 제조시 첨가되는 여러 가지 무기물 등이 열분해 후에도 잔류하기 때문에 pyroblack은 ash의 함량



**Figure 10.** SEM morphology of pyroblack with final temperature (Heating Rate = 20 °C/min).

이 매우 높은 것으로 나타났다. 이러한 잔류 무기물들은 열분해 반응으로 생성된 탄화수소중의 산화물 입자가 잔류 무기물들에 흡착되어 pyroblack의 표면에서 crack과 coke를 형성하게 되고, coke 현상은 강화제로서의 성질을 감소시킨다.

**3.6.2. 모폴로지**

타이어 열분해 후 생성된 pyroblack의 표면상태를 주사전자현미경(SEM)을 통하여 확인하여 보았다. Figure 10은 타이어의 열분해 온도에 따라 SEM으로 관측된 pyroblack의 모폴로지이다. 그림에서 나타나듯이 열분해 온도가 증가함에 따라 입자의 크기는 감소하며 입자가 균일함을 알 수 있다. 열분해 온도가 300 °C인 경우에는 타이어의 주성분인 SBR이 완전히 분해되지 않아 SBR이 잔류함을 알 수 있으며, 열분해 온도가 증가할수록 기존의 탄소 성분의 열분해가 일어나 입자의 크기는 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 열분해 온도가 증가함에 따라 입자의 크기는 감소하여 비표면적이 증가하는 경향이 나타나는데 본 연구에서는 BET 측정으로부터 이러한 경향을 확인할 수 있었다.

Figure 11은 열분해 온도를 700 °C로 고정하였을 때 가열 속도에 따른 pyroblack의 모폴로지이다. 그림에서 나타나듯이 가열 속도에 대해서는 표면상태가 거의 일정함을 알 수 있었다. 열분해에서 얻어진 pyroblack을 그대로 사용하기 위해서는 입자의 크기나 비표면적이 중요한 변수로 작용하는데 양 등[21]은 열분해에서 얻어진 카본 블랙에 산-염기 처리를 함으로써 입자의 크기를 작게 하면서 균일한 형태를 갖게 할 수 있다고 발표한 바 있는데, 이는 산-염기 처리를 통해 pyroblack에 존재하는 무기물과 ash를 제거하기 때문인 것으로 사료된다.

**3.6.3. 비표면 특성**

카본 블랙의 비표면적은 보강제나 강화제의 특성을 결정짓는 중요한 인자인데 타이어 제조시 카본 블랙은 인장강도, 내마모성의 기계적 물성이 요구되며, 이러한 성질은 비표면적이 증가할수록 증가하기 때문이다. 따라서 pyroblack을 카본 블랙으로 이용하고 활성탄으로서의 사용 가능성을 평가하기 위해 비표면적 측정장치를 사용하여 비표면적을 측정하였으며 그 결과를 Figure 12에 나타내었다. Figure 12에서 나타나듯이 열분해 온도가 증가함에 따라 비표

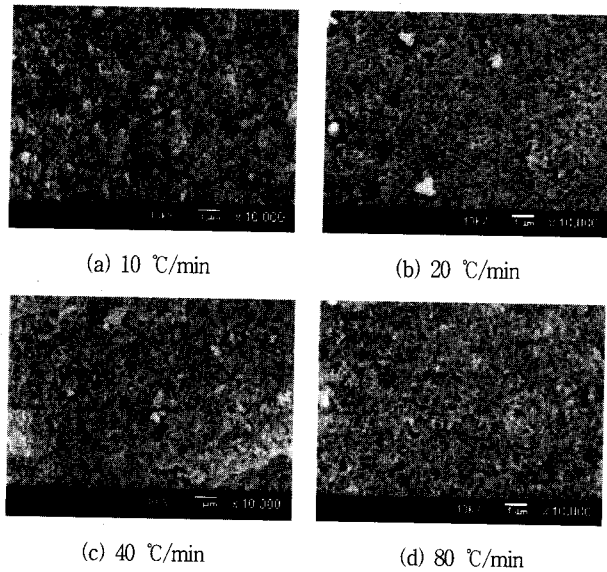


Figure 11. SEM morphology of pyroblack with various heating rates at 700 °C of final temperature.

면적은 증가하는 경향을 보였으며, 300 °C에서는 비표면적이 측정되지 않았는데 이는 300 °C에서 타이어의 분해가 이루어지지 않고 SBR이 그대로 잔류하기 때문인 것으로 사료된다. 또한 가열 속도에 대해서는 비표면적이 거의 일정한 경향을 보이고 있음을 확인할 수 있다.

이로써 열분해 후의 잔류물을 카본 블랙이나 도로 포장지 아스팔트의 마모방지, 동절기의 균열현상 감소, 하절기의 동적 안정성 유지, 아스팔트의 수명 연장 등의 보강제로써 사용할 수 있다. 또한 시멘트 포장도로의 착색제로 사용할 수 있다.

#### 4. 결 론

열분해 공정을 이용하여 원료고무인 SBR과 타이어를 분해한 결과 열분해 온도가 증가함에 따라 액상 생성물의 수율이 전반적으로 증가하고 기상 생성물의 수율은 감소하는 경향을 보였다. SBR의 경우 700 °C에서 액상 생성물의 수율이 86%로 최대값을 보이다가 700 °C 이상에서는 액상 생성물의 수율이 약간 감소함을 보였으며, 타이어의 경우 700 °C에서 액상 생성물의 수율이 55%로 최대값을 보였다. 열분해 온도를 700 °C로 고정하고 가열 속도에 따른 SBR과 타이어의 액상, 고상, 기상 생성물의 수율 변화는 가열 속도가 증가할수록 액상 생성물의 수율은 증가하고 기상 생성물의 수율은 감소하는 경향을 가짐을 확인할 수 있었다. SBR의 경우 액상 생성물은 76~89%의 수율을 보였고 기상 생성물은 11~24% 정도의 수율을 나타내었으며 char의 생성은 거의 없었으며, 타이어 열분해의 경우 액상 생성물의 수율은 51~60%이었으며, 기상 생성물은 11~16%, char는 30~33%의 수율을 나타내었다.

SBR 열분해 후 생성된 액상 생성물의 수평균 분자량과 무게평균 분자량은 각각 740~2486, 1307~2874로 나타났으며, 분산도는 1.11~1.99의 범위에서 나타났다. 타이어의 열분해에서도 SBR #1502와 비슷하게 수평균 분자량과 무게평균 분자량은 각각 740~1719, 1087~2219로 나타났으며, 분산도는 1.29~1.67의 범위에서 나타났다. 또한 SBR과 타이어의 열분해에서 생성된 액상 생성물의 발열량을 측정된 결과 39~40 kJ/g의 발열량을 나타내었는데 kerosene, diesel, 경유, 중유의 발열량보다는 작게 나타나지만 연료로서의 활용이 가능한 것으로 사료된다.

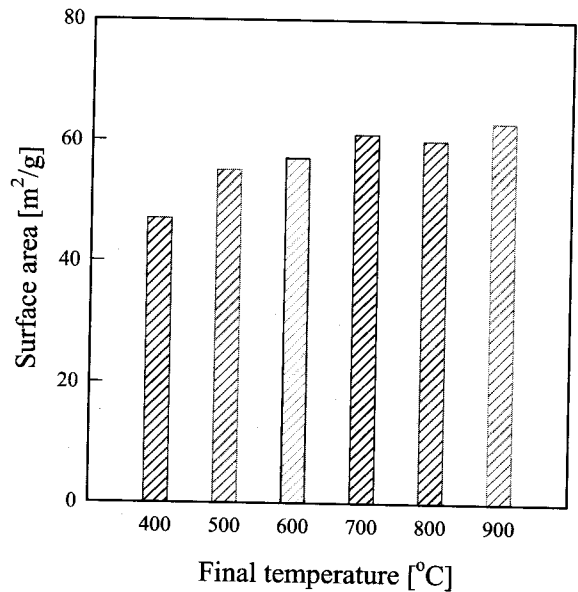


Figure 12. Surface area of pyroblack with final temperature.

열분해에서 생성된 액상 생성물을 GC-MSD와 FT-IR로 분석한 결과 가열 속도에 따라 조성의 차이는 있지만 대략적으로 50가지의 유기화합물이 생성되는 것으로 나타났으며 대부분 방향족 화합물이 많이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 열분해 온도가 증가할수록 지방족 화합물의 수율은 감소하는 반면 방향족 화합물의 수율은 증가하는 경향을 보임을 확인할 수 있었다. SEM을 이용하여 열분해 후 타이어의 잔류물을 분석한 결과 열분해 온도가 증가함에 따라 입자의 크기는 감소하며 입자가 균일함을 알 수 있었으며 가열 속도와는 무관한 것으로 나타났다. 또한 BET로 표면적을 측정된 결과 열분해 온도가 증가함에 따라 비표면적은 증가하는 경향을 보였으며 47~63 m²/g의 표면적을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. 환경부, "환경백서", (1998).
2. D. C. Kim, D. H. Shin, and H. Y. Jung, "Oil Recovery Through Waste Tire/Waste Oil Pyrolysis", *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **4**, 12 (1995).
3. K. H. Kim, J. K. Roh, and K. O. Yoo, "A Study on Resource Recovery from Pyrolysis of Waste Tyres", *Wastes Engineering Society*, **13**, 329 (1996).
4. P. T. Williams, S. Besler, and D. T. Taylor, "The Pyrolysis of Scrap Automotive Tyres", *J. of Inst. of Energy*, **68**, 11 (1995).
5. 김영성, 선도원, 이영우, 손재익, "고분자 폐기물의 열분해 처리", *화학공학과 기술*, **11**, 238 (1993).
6. P. T. Williams and S. Besler, "Pyrolysis-Thermogravimetric Analysis of Tyres and Tyre Components", *Fuel*, **74**, 1277 (1995).
7. P. T. Williams, S. Besler, D. T. Taylor, and R. P. Bottrill, "The Pyrolysis of Automotive Tyre Waste", *J. of the Institute Energy*, **68**, 11 (1995).
8. P. T. Williams, S. Besler, and D. T. Taylor, "The Pyrolysis of Scrap Automotive Tyres: The Influence of Temperature and Heating Rate on Product Composition", *Fuel*, **69**, 1474



- (1990).
9. P. T. Williams and D. T. Taylor, "The Molecular Weight Range of Pyrolytic Oils Derived from Tyre Waste", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **29**, 111 (1994).
  10. P. T. Williams and D. T. Taylor, "Aromatisation of Tyre Pyrolysis Oil to Yield Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", *Fuel*, **72**, 1469 (1993).
  11. P. T. Williams, S. Besler, and D. T. Taylor, "The Batch Pyrolysis of Tyre Waste-Fuel Properties of the Derived Pyrolytic Oil and Overall Plant Economics", *Proc. Inst. Mech. Eng.*, **207**, 55 (1993).
  12. A. M. Cunliffe and P. T. Williams, "Composition of Oils Derived from the Batch Pyrolysis of Tyres", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **44**, 131 (1998).
  13. 폐타이어의 재활용, "월간 폐기물", **5**, 57 (1995).
  14. A. A. Merchant and M. A. Petrich, "Pyrolysis of Scrap Tyres and Conversion of Chars to Activated Carbon", *AIChE.*, **39**, 1370 (1993).
  15. C. Roy and J. Unsworth, "Pilot Plant Demonstration of Used Tyres Vacuum Pyrolysis", in G. L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens, A. V. Bridgwater, (Eds.), *Pyrolysis and Gasification*, Elsevier Applied Science, London (1989).
  16. B. Benallal, H. Pakdel, S. Chabot, and C. Roy, *Fuel*, **74**, 1589 (1995).
  17. A. Lucchesi and G. Maschio, "Semi-Active and Aromatics Produced by Pyrolysis of Scrap Tyres", *Conservation & Recycling*, **6**, 85 (1983).
  18. W. Kaminsky and H. Sinn, "Pyrolysis of Plastic Waste and Scrap Tyres using a Fluidised Bed Process", in Thermal Conversion of Solid Wastes and Biomass(Eds. J. L. Jones and S. B. Radding), *ACS Symposium Series 130*, American Chemical Society Publishers, Washington DC (1980).
  19. R. Cypres and B. Bettens, "Production of Benzoles and Active Carbon from Waste Rubber and Plastic Materials by Means of Pyrolysis with Simultaneous Post-Cracking", in G. L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens, A. V. Bridgwater, (Eds.), *Pyrolysis and Gasification*, Elsevier Applied Science, London (1989).
  20. D. E. Wolfson, J. A. Beckman, J. G. Walters, and D. J. Bennett, "Destructive Distillation of Scrap Tyres", *US Dept. of Interior Bureau of Mines Report of Investigations*, 7302 (1969).
  21. 양석준, 홍순정, 이해평, 류경옥, "폐타이어의 열분해로부터 생성된 카본 블랙의 특성", *한국폐기물학회지*, **15**, 604 (1998).