

고분자 폐기물의 열분해공정에서 유효자원의 회수

김형진 · 정수경 · 홍인권*

김포대학 환경토목과 · 단국대학교 화학공학과*

Recovery of Available Resource from Waste Polymer using Thermal Degradation Process

Hyung Jin Kim · Soo Kyung Jung · In Kwon Hong*

Dept. of Environmental & Civil Engineering, Kimpo College, Kimpo 415-870, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea**

Abstract

Commercial rubber(IR, NR, BR), SBR, and tire were degraded by thermal degradation process. The oil yield of rubbers and tire ranges about 37~86%, it was increased with increase of operating temperature in pyrolysis. And the yield of pyrolytic oil was increased with increase of heating rate. The maximum oil yields of IR, NR, BR, SBR, and tire were 80, 73, 83, 86, and 55% each at 700°C with a heating rate of 20°C/min, respectively. The pyrolytic oil components were consisted of about 50 aromatic compounds. The calorific value of pyrolytic oil of commercial rubber, SBR, and tire was measured by calorimeter, it was 39~40 kJ/g. The BET surface area of pyroblack was 47~63m²/g. The optimum condition of pyrolysis was operating temperature of 700°C with heating rate of 20°C. Therefore, the pyrolytic oil and pyroblack are possible to alternative fuel and carbon black.

I. 서 론

고분자 폐기물은 자연상태에서 분해가 어렵고 재활용시에도 여러 가지 2차 오염을 유발시킬 수 있는 난분해성 물질들로서 매년 그 사용량은 큰 폭으로 증가되고 있다. 따라서 고분자 폐기물로 인한 환경문제를 줄이고 그 유효자원을 회수하려는 재활용 공정에 대한 연구가 많이 진행되고 있다¹⁾. 또한 사용후 폐기되는 타이어는 재생 타이어, 재생 고무, 분말고무 등으로 재활용되고 있으나, 그 양은 극소수이고 대부분 자연상태로 방치되어 심각한 환경문제로 대두되고 있다²⁾.

고분자 폐기물의 처리 방법을 분류하면 타이어를 원형으로 직접 이용하는 것과 열을 이용하는 방법, 가공 이용하는 방법으로 나눌 수 있는데, 열을 이용하는 방법 중 열분해 공정은 원료물질을 산소와 접촉이 없는 고온 상태에서 열을 지속적으로 가하여 분해시켜 가연성의 기체 혹은 액체 상태의 연료를 회수하는 방법이다. 최근에는 국내에서도 열분해를 통해 오일이나 가스를 생성시켜 연료로 사용하고, 분해 잔류물을 활성탄이나 카본 블랙 등으로 재사용하는 열분해 공정이 많이 연구되고 있으며^{3~4)}, 외국에서는 이미 상용화된 공정으로도 개발되고 있다^{5~8)}. 또한 국내에서 소규모 처리

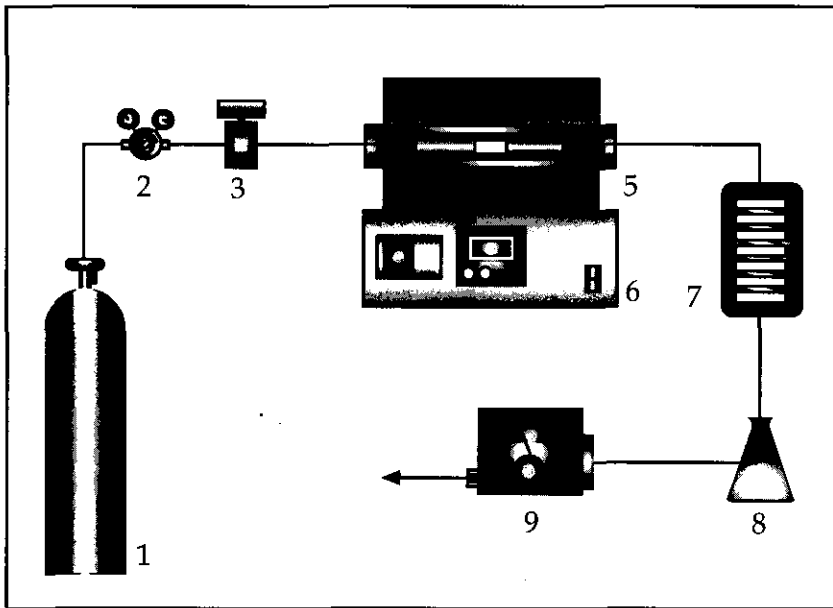
방식으로 보급되어 있는 건류소각 방식은 건류가스 중에 타르(tar) 응축성 가스 등이 다량 포함되므로 저장 수송이 어려워 소규모 방식으로 제한되어 있으며, 건류가스 중 다이옥신 등이 포함되는 2차 오염에 대한 문제와 이에 대한 규제 기준에 맞추어 환경처리시설을 강화해야 하는 등의 여러 문제점이 있다⁹⁾.

따라서 본 연구에서는 범용 고분자 물질인 NR(natural rubber), IR(polyisoprene), BR(polybutadiene)의 일반 열분해 공정, 타이어 등에 주원료로 이용되는 SBR(styrene-butadiene rubber)의 열분해 공정, 그리고 사용후 타이어의 열분해 공정을 이용하여 각 공정에서 생성되는 오일의 수율을 평가하고, GC-MSD를 이용하여 생성된 오일의 조성을 분석하였다. 열분해에서 발생된 고체 잔류물은 SEM(scanning electron microscope)으로 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 측정하였으며, 이와 같은 연구로부터 범용 고무와 타이어의 열분해 공정을 이용한 분해 공정의 특성을 평가하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

본 연구에서 사용된 시료는 IR, NR, BR, SBR, tire를 사용하였으며, IR은 Aldrich사의 순도 99.9% 이상의 *cis*-polyisoprene을 사용하였고, NR은 말레이시아산, BR과 SBR은 국내 K사 제품으로 SBR은 styrene을 23.5% 함유하고 있는 SBR 1500 series를 사용하였다. 타이어는 국내 K사 제품인



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

Fig. 1. The schematic diagram of pyrolysis apparatus.

스틸 라디알 720이며, 원소분석 결과 탄소와 수소가 93% 이상 함유되어 있고, 공업분석에 의하면 휘발성 물질과 고정탄소가 약 98% 정도로 구성되어 있었다. 또한 타이어 제조시 사용된 원료로는 SBR이 60.50% 카본 블랙이 31.17%로써 이 두 성분이 주원료임을 알 수 있다. 본 실험에 들어가기 전에 모든 시료는 70°C로 유지된 oven에서 일주일 이상 보관하여 수분에 의한 영향을 배제한 후 사용하였다.

시료를 열분해하기 위한 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에서 사용된 반응기는 관형 전기로를 사용하였으며, 수평형 반응기(2.54 cm ID × 65 cm)는 sus로 제작하였다. 시료를 세라믹 boat에 충전하고, 시료의 산화를 방지하기 위하여 고순도 질소를 100 ml/min의 유량으로 흘려서 비활성 분위기를 유지시켰다. 반응기 내부의 온도는 시료의 윗 부분에 열전대(thermocouple, K-type)를 위치시켜 측정하였으며, 온도 제어기는 PID제어기(HY-P100, Hanyoung Electronic Co.)를 사용하였다. 반응기와 액상 응축부의 연결 부분은 열선(heating tape)을 이용하여 최대 온도는 400°C로 유지시켜 생성물의 응축을 방지하였고, 열분해시 생성되는 기체 생성물을 응축시키기 위하여 cooling trap과 cooling circulator를 사용하여 0°C 이하로 유지시켰다. 열분해시 시료의 형상 및 반응기내에서의 위치 등에 따라 열전달의 효과가 현저하게 나타나므로 이들을 동일한 조건으로 설정하고 실험을 수행하였다. 최종온도와 가열속도에 따른 영향을 관찰하기 위하여 400°C부터 800°C까지 100°C의 간격으로 최종온도를 증가시키면서 실험하였으며 가열속도는 10, 20, 40, 80°C/min으로 선정하였다. 각 조건에서 최종온도에 도달한 후 2시간을 유지하여 반응을 종결시켰다. 액상 생성물의 수율은 반응이 완결된 후 응축부에 생성된 생성물을 얻어 실 무게로 측정하였다.

열분해시 생성되는 생성물의 조성은 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 μ l를 주입하였으며, 컬럼은 HP-5MS 컬럼을 사용하

였다. 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. 또한 액상 생성물의 연료로서의 사용 가능성을 확인하기 위하여 calorimeter (AC-300, LECO Co.)를 이용하여 발열량을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 액상 생성물의 수율 특성

열분해 온도를 400°C에서 100°C의 간격으로 800°C까지 설정하여 실험을 수행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 열분해 온도에 따라 37~86%의 수율을 나타내었으며 열분해 온도가 증가함에 따라 액상 생성물의 수율은 전반적으로 증가하는 경향을 보이지만 700°C 이상의 온도에서는 그 증가하는 정도가 다소 둔감해지거나 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 상대적으로 저온에서는 탄화수소가 완전히 분해되지 않고, 고온에서 분해가 활발히 진행되어 액상 생성물의 수율이 감소하는 대신 기상 생성물의 수율이 높아지기 때문인 것으로 사료된다. 또한 NR과 IR의 경우 증가하는 속도가 SBR이나 BR에 비하여 다소 낮으며 이로써 열분해 대상이 되는 시료의 분해온도가 낮은 경우는 분해온도를 높게 설정할 필요가 없을 것으로 사료된다. 타이어 분해의 경우 열분해 온도가 400°C일 때 생성물의 수율은 약 40% 정도로 낮았으며 열분해 온도가 증가함에 따라 생성물의 수율은 증가함을 알 수 있었다. 타이어의 경우 일반 고무에 비하여 20% 이상의 액상 생성물의 수율 저하를 나타내는데 이는 타이어의 분해 후 남아있는 고상 생성물인 char의 비율에 기인하는 것으로서 열분해 온도에 따라 30~40%가 존재하며 char 내의 고형 탄화수소가 휘발하기 때문에 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다. 타이어의 경우 열분해 온도가 700°C에서 액상 생성물의 수율은 55%로 가장 높게 나타났으며 700°C 이후 기상 생성물의 양이 증가로 인하여 액상 생성물의 수율은 감소하였다.

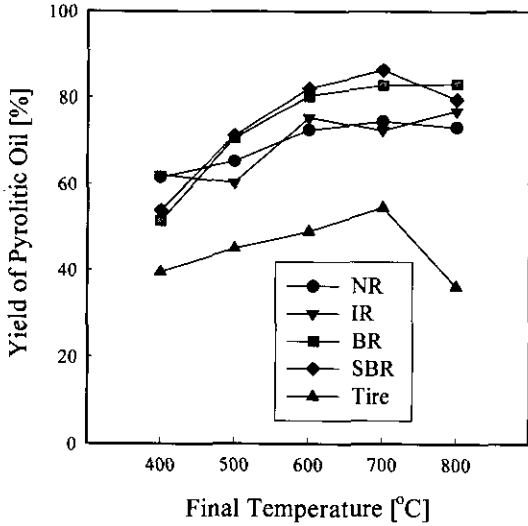


Fig. 2. Yield of pyrolytic oil with operating temperature in commercial rubber, SBR, and tire pyrolysis (Heating Rate=20°C/min).

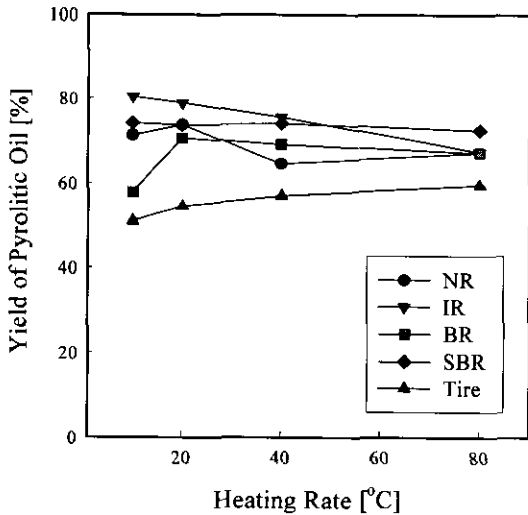


Fig. 3. Yield of pyrolytic oil with heating rate in commercial rubber, SBR, and tire pyrolysis (Operating Temperature = 700°C).

가열 속도에 따른 액상 생성물의 수율 변화를 살펴보기 위하여 열분해 온도에서 최대수율을 보인 700°C로 고정하고 실험하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 액체 생성물은 가열 속도에 따라 39~88%의 수율을 나타내었고, 가열 속도가 증가할수

록 액상 생성물의 수율은 전반적으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 그러나 감소의 정도를 살펴보면 최종온도에 의한 변화량이 대략 30% 이상의 수율 변화를 보이고 있는 반면 가열속도에 의한 수율변화는 약 10% 이내이므로 가열속도에 의한 영향이 최종온도에 의한 영향에 비하여 적은 것으로 나타났다. 타이어 열분해의 경우 char와 기상 생성물의 수율은 거의 변화가 없었으나 미소하게 감소하는 경향을 보여 상대적으로 액상 생성물의 수율 증가를 나타내었으며, 가열 속도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 가열 속도가 증가함에 따라 액상 생성물의 수율은 51~60%였으며, char는 30~33%의 수율을 나타내었다. 이와 같이 char의 수율은 가열 속도가 증가함에 따라 감소하는데 이는 열분해 온도에 따른 수율에서 나타난 바와 같이 char 내의 고형 탄화수소가 휘발하기 때문이다. 또한 체류시간을 짧게 할 경우 액상 생성물의 형성을 촉진시키는데, 이는 높은 분자량의 화학종이 기체가 되기 전에 액체로 응축되기 때문으로 생성된 액상 생성물을 반응기내에서 빨리 제거하므로써 2차 분해반응을 감소시킬 수 있어 본 연구에서는 질소를 100 ml/min의 유량으로 흘려줌으로써 액상 생성물의 수율 증가를 확인할 수 있었다^{3, 10)}.

2. 액상 생성물의 성분 인식 및 발열량 측정

열분해 공정에 의해 생성된 액상 생성물은 조성의 차이는 있지만 대략 50가지의 유기화합물이 생성되는 것으로 나타났으며 방향족 유기화합물이 많이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 열분해 온도를 700°C로 고정시키고 가열 속도에 따른 SBR과 타이어의 액상 생성물의 조성을 Table 1에 나타내었다. SBR 액상 생성물의 GC/MSD 분석에 의하면 전반적으로 다환 방향족의 농도가 상당히 높음을 알 수 있는데 대부분의 지방족과 단일 고리 방향족이 열분해 과정에서 다환 방향족으로 전환되었기 때문인 것으로 사료된다. 또한 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,

Table 1. Composition of pyrolytic oil from SBR(a) and tire(b) at 700°C

(a)

Compound	Heating Rate [°C/min]			
	10	20	40	80
Toluene	17.2	17.8	7.1	12.7
Styrene	25.9	29.4	28.4	31.8
Ethylbenzene	13.7	11.3	8.8	8.1
Benzene & benzene derivatives	17.0	17.9	17.3	16.3
Polycyclic compound	22.4	16.2	33.8	21.5
Others	3.8	7.4	4.6	9.6
Total	100	100	100	100

(b)

Compound	Heating Rate [°C/min]			
	10	20	40	80
Styrene	3.6	4.6	1.0	9.4
Ethylbenzene	1.0	2.6	-	1.4
Azulene	15.6	8.6	10.0	11.7
Benzene & benzene derivatives	7.6	8.8	5.6	9.1
Polycyclic compound	59.8	67.7	71.7	65.5
Others	12.4	7.7	11.7	2.9
Total	100	100	100	100

phenanthrene과 같은 다환 방향족 화합물을 형성하는 것이다. 높은 온도에서 분자량이 큰 alkene류가 C₄~C₆의 분자량이 작은 alkene류로 분해된 후 탈수소화 반응을 통해 butadiene과 같은 di-alkene류를 형성하며, butadiene은 ethene, propene과 결합하여 benzene, toluene, ethylbenzene, styrene과 같은 방향족 화합물을 형성한다. 이로부터 분자량이 높은 다환 방향족 화합물은 방향족 화합물과 olefin의 결합에 의해 형성된다.

액상 생성물의 에너지로서의 잠재성을 평가하기 위하여 각각의 시료의 열분해에서 생성된 액상 생성물의 발열량을 측정된 결과 39~40 kJ/g의 발열량을 나타내었는데 kerosene, diesel, 경유, 중유의 발열량보다는 낮게 나타나지만 연료로서의 활용도 가능할 것으로 사료된다. 또한 인화 온도의 경우 kerosene은 40°C, diesel은 75°C, 경유는 79°C인데

Table 2. Elemental composition of pyroblack with operating temperature(a) and heating rates(b)

(a)

Operating Temperature [°C]	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)	Ash(%)
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

(b)

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

비해 액상 생성물은 14~18°C의 인화 온도를 갖으며 그 이유는 액상 생성물의 조성이 넓은 증류 온도 범위를 갖는 화합물로 구성되어 있기 때문으로 사료된다.

3. 고상 생성물의 분석

생성된 고체 잔류물의 이용 가능성을 평가하기 위하여 원소 분석, 비표면적 측정, 표면의 모폴로지를 관찰하였으며, Table 2는 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. 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 gas와 카본 블랙이 열을 흡수하는 동안 형성될 수 있으며, 주로 탄소 구조의 흡착이나 화학 흡착에 기인한 것으로 사료된다. 즉, 타이어 제조시 가황된 고무가 열분해 과

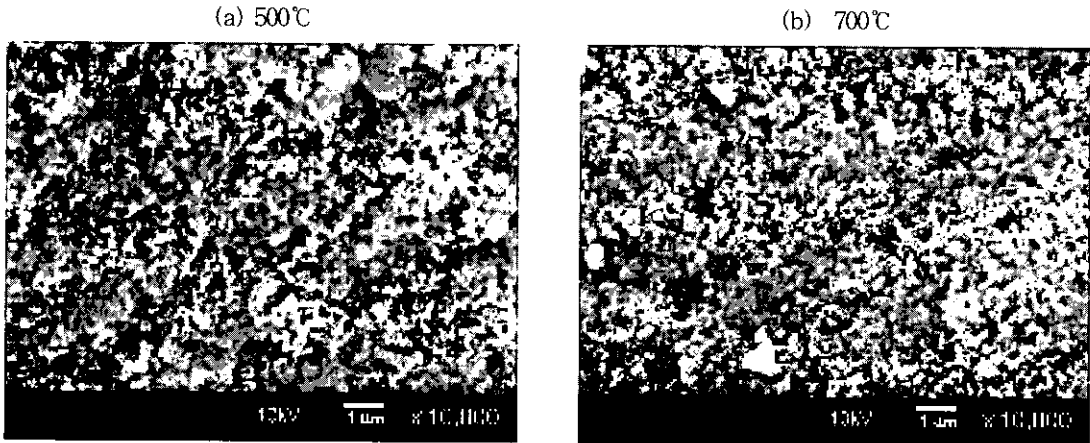


Fig. 4. SEM morphology of pyroblack with operating temperature. (Heating Rate = 20°C/min)

정 동안 결합되어 있던 황성분이 분리되고 카본블랙 표면에 고정되는 것으로 pyroblack의 C-S 결합은 고온에서도 안정한 것으로 사료된다. 또한 타이어 제조시 첨가되는 여러 가지 무기물 등이 열분해 후에도 잔류하기 때문에 ash의 함량이 매우 높은 것으로 나타났다.

타이어 열분해 후 생성된 pyroblack의 표면상태를 주사전자현미경(SEM)을 통하여 확인하여 보았다. Fig. 4는 타이어의 열분해 온도에 따라 SEM으로 관측된 pyroblack의 모폴로지이다. 열분해 온도가 500°C인 경우에 비해 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 비표면적 측정으로부터 이러한 경향을 확인하였다. 열분해에서 얻어진 pyroblack을 사용하기 위해서는 입자의 크기나 비표면적이 중요한 변수로 작용하는데 pyroblack의 비표면적은 보강제나 강화제의 특성을 결정짓는 중요한 인자로서 기계적 물성을 증가시킬 수 있다. 따라서 pyroblack의 사용 가능성을 평가하기 위해 비표면적을 측정하였으며 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 나타나듯이 열분해 온도가 증가함에 따라 비표면적은 증가하는 경향을 보였으며, 열분해 온도에 따라 47~60m²/g의 비표면적을 나타내었다. 따라서 열

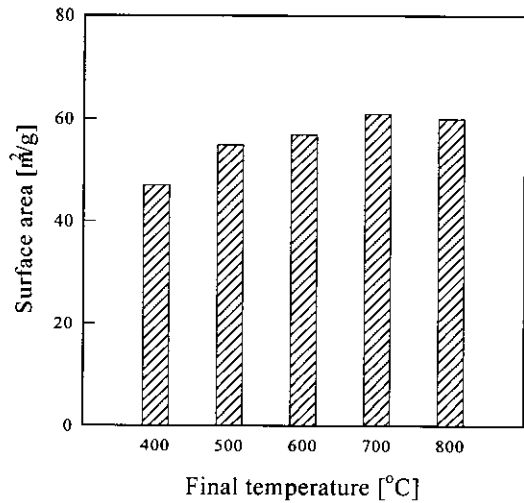


Fig. 5. Surface area of pyroblack with operating temperature.

분해 잔류물인 pyroblack을 이용함으로써 carbon black나 활성탄으로서의 사용이 가능할 것으로 사료된다.

IV. 결론

열분해 공정을 이용하여 NR, IR, BR, SBR과 타이어를 분해하여 액상 생성물의 수율을 관찰하였다. 열분해 온도가 증가함에 따라 액상 생성물의