

## 범용고무의 환경친화적 처리를 위한 열분해공정 해석

김형진 · 정수경  
김포대학 환경토목과

### Analysis of Thermal Degradation Process of Commercial Rubber for Environmentally Benign Process

Hyung Jin Kim · Soo Kyung Jung

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

#### Abstract

The kinetic analysis was carried out for commercial rubbers such as NR, IR, BR, SBR 1500, and SBR 1700. Kinetic analysis for the commercial rubbers was performed using the thermogravimetric method, with which the activation energies of NR obtained by Kissinger, Friedman, and Ozawa's method were 195.0, 198.3, and 186.3 kJ/mol, whereas that of SBR 1500 were 246.4, 247.5, and 254.8 kJ/mol, respectively. It was shown that the yield of pyrolytic oil was generally increased with final temperature increasing, yet slightly decreased or increased over 700°C. Considering the effect of heating rate, it was found that the yield of pyrolytic oil was not consistent for each sample. The number average molecular weight of SBR 1500 was in the range of 740~2486. The calorific value of SBR 1500 was 39~40 kJ/g, which were made comparative study of the conventional fuel such as kerosene, diesel, light fuel, and heavy fuel. Therefore it was essential that the selection of the suitable kinetic model and the mathematical solution because of the difference in parameters obtained from each method. It was proposed that the range of 600~700°C in final temperature and high heating rate due to short run time. It was suggested that the pyrolytic oil be available to use to the fuel.

#### I. 서 론

최근 매립에 의한 폐플라스틱의 처리방법이 시민의 환경에 대한 인식성장과 매립가용토지의 한계가 드러나면서 제재를 받고 있다. 대부분의 선진국에서는 이러한 폐플라스틱을 재활용 하고자 하는 노력과 더불어 효율적 처리를 위한 연구가 진행되고 있다<sup>1)</sup>. 또한 폐플라스틱은 좋은 기계적 강도와 내화학성 등의 특성을 가지므로 자연상태에

서 햇빛이나 미생물에 의하여 물성이 변하지 않고, 매년 큰 폭으로 폐기물의 양이 증가되고 있는 실정이다. 따라서 증가하는 폐고분자로 인한 환경문제를 줄이고 그로부터 유효자원 회수에 대한 연구가 반드시 필요하다<sup>2)</sup>. 이를 위하여 폐플라스틱의 열분해 공정을 추천할 수 있는데, 열분해란 원료물질을 산소와 접촉이 없는 고온 상태에서 열을 지속적으로 가하여 분해시켜 가연성의 기체 혹은 액체 상태의 연료를 얻는 방법이다. 이들 일련의 과

정을 이루기 위해서는 다양한 고분자 폐기물에 대한 기본 물성을 바탕으로 속도론적 해석을 통한 고분자 열분해에 필요한 활성화에너지 및 속도상수 결정이 선행되어야 하며, 분해 후 생성물의 특성 파악 및 회수를 위해서는 고분자 폐기물의 열분해 경향성의 이해와 분해 메커니즘의 규명이 요구되고 있다<sup>3)</sup>. 폐고분자에 대한 재활용과 오염방지 및 고분자가 지니고 있는 potential energy를 회수하려는 다수의 연구가 국내외에서 활발히 진행되고 있다. Westerhout 등<sup>4)</sup>은 PE, PP, PS에 대한 kinetic 모델링을 수행하였으며 열분해 생성물과 수율에 대한 보고가 Williams 등<sup>5)</sup>에 의하여 제시되었고, Kim 등<sup>6)</sup>에 의하여 타이어의 원료고무에 대한 열분해 거동을 고찰하였다.

따라서 본 연구에서는 사용 후 폐기되는 범용고무(commercial rubber)-NR(natural rubber), IR(cis-polyisoprene), BR(butadiene rubber), SBR(styrene-butadiene rubber)-의 열분해공정에 앞서 열적 거동에 대한 속도론적 해석을 수행하여 kinetic parameter를 제시하였고, 각 공정에서 생성된 오일의 특성을 측정하여 분해 생성경로에 대한 고찰과 연료로써의 가능성 등을 평가하였다. 이와 같은 연구로부터 열분해과정의 공정 조건과 액상 생성물의 수율과 특성의 관계로부터 폐고무의 환경적 처리에 의한 유효 포텐셜 자원의 회수 모델을 제시

하고자 하였다.

## II. 분해속도모델

본 연구에서는 열중량법(thermogravimetric analysis, TGA)을 이용하여 Kissinger<sup>7)</sup>, Friedman<sup>8)</sup>, Ozawa<sup>9)</sup> 방법으로 범용고무의 열분해 거동을 해석하였으며, 이를 통해 시료별 열분해반응의 활성화에너지, 빈도계수, 반응차수 등을 얻었다. 일반적으로 여러 문헌들에서 제시된 방법들은 고분자의 분해 반응속도는 반응물의 농도에 비례한다는 가정에서 출발한다.

$$\frac{dx}{dt} = kf(x) \quad (1)$$

식(1)을 균일반응모델과 Arrhenius 온도의존식으로 정리하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^n e^{-E/RT} \quad (2)$$

대개의 속도론적 해석을 위해 제시되는 대부분의 방법들은 식(2)로부터 출발하여 다양한 가정을 통한 식의 변형으로 볼 수 있으며, Table 1과 같이 정리할 수 있다.

Table 1. A Series of Methods for Thermogravimetric Analysis<sup>6)</sup>

Method	Equation	X-axis	Y-axis
Kissinger	$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = \ln \left( \frac{AR}{E} \right) - \frac{E}{RT_m}$ <p><math>T_m</math> : Temperature at maximum conversion <math>\beta</math> : Heating rate</p>	$\frac{1}{T_m}$	$\ln \frac{\beta}{T_m^2}$
Friedman	$\ln \left( \frac{dx}{dt} \right) = \ln A + n \ln(1-x) - E/RT$	$\frac{1}{T}$	$\ln \left( \frac{dx}{dt} \right)$
Ozawa	$\log F(x)$ $= \log \left( \frac{AE}{R} \right) - \log \beta - 2.315 - \frac{0.457E}{RT}$	$\frac{1}{T}$	$\log \beta$

### III. 실험

#### 1. 분해시료선정

본 연구에서 사용된 NR은 현재 전세계 NR의 70%이상을 공급하고 있는 말레이시아산 NR을 사용하였으며, IR은 Aldrich사의 순도 99.9%이상의 *cis*-polyisoprene을 선택하였다. 또한 BR과 SBR은 금호석유화학에서 제공된 것을 사용하였는데 특히 SBR의 경우 styrene을 23.5% 함유하고 있는 SBR 1500 series(SBR 1500)와 SBR 1700 series(SBR 1700)를 사용하였는데, SBR 1500은 안료 없이 낮은 온도에서 중합된 것이며 SBR 1700은 extender oil과 함께 중합된 것이다. 본 실험에 들어가기 전에 모든 고무는 50℃로 유지된 oven에서 일주일 이상 보관하여 수분에 의한 영향을 배제한 후 사용하였다.

#### 2. 분석기술

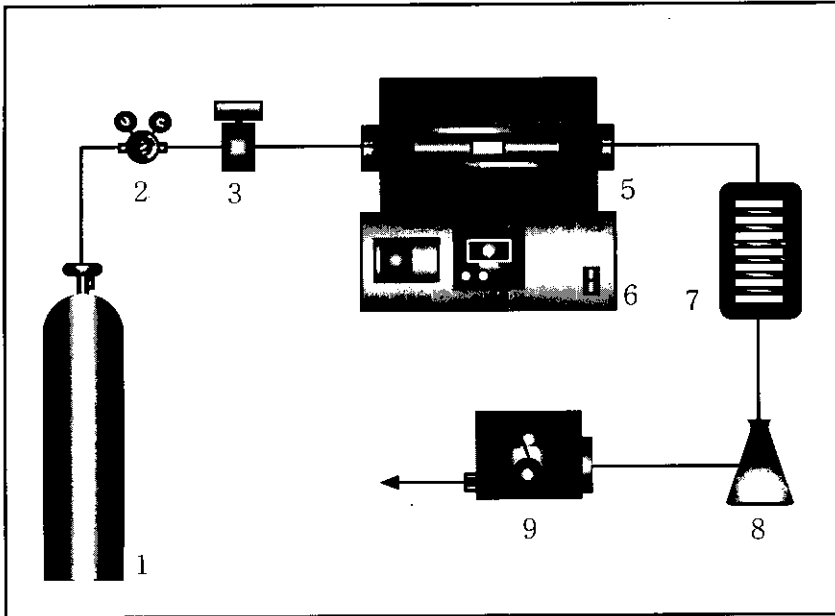
생성된 오일은 이동상으로 tetrahydrofuran (HPLC grade)과 4개의 컬럼(Waters Styragel HR3, HR4, HR5E, HR1, Waters Co.)이 직렬로 연결된 질투과 크로마토그래피(GPC, Waters 410, Waters Co.)를 이용하여 분자량을 측정하였다. 또한 생성 오일의 조성분석을 위해 기체크로마토그래피/질량분석기(GC/MSD, HP 5890 II/HP5972)를 이용하여 분석하였다. 사용된 컬럼은 길이 30 m, 내경 0.25 mm인 HP-5MS 컬럼과 이동상으로 헬륨을 사용하였으며, 검출기의 온도는 280℃로 고정하고, 오븐의 온도는 50℃에서 300℃까지 5℃/min으로 승온하면서 분석하였다. 시료의 주입량을 2  $\mu$ l, column head pressure를 15 psi, split ratio를 100 : 1로 고정하고 또한 액상 생성물의 연료 가능성을 알아보기 위해 calorimeter (AC-300, LECO Co.)를 이용하여 발열량을 측정하였다.

#### 3. 실험장치 및 방법

열분석은 TA Instruments사의 SDT 2960 Simultaneous TGA/DTG로 측정하였으며, 산소 유입으로 인한 시료의 산화를 방지하기 위하여 고순

도 질소를 100 ml/min의 일정한 유속으로 흘려서 반응기의 내부를 비활성 분위기로 유지시켰다. 시료는 3.0 mg을 사용하였으며 가열온도 범위는 평형온도를 30℃에서 700℃까지 상승시켰다. 이때 가열속도는 5, 10, 15, 20℃/min에서 각각 일정하게 유지하고 실험을 수행하였으며 시편은 일정한 크기의 정육면체 형태로 잘라서 사용하였다.

범용고무의 열분해공정을 수행하기 위한 실험장치를 Fig. 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 sample boat에 일정량의 시료를 넣고, 시료의 산화를 방지하기 위하여 고순도 질소를 100 ml/min의 유량으로 흘려서 비활성 분위기를 유지시켰다. 반응기 내부의 온도는 시료의 윗부분에 열전대를 위치시켜 측정하였으며, 온도제어기는 PID제어기(HY-P100, Hanyoung Electronic Co.)를 사용하여  $\pm 2$ ℃ 범위에서 사용하였다. 반응기와 액상 응축부의 연결 부분은 생성물의 응축을 방지하기 위하여 열선(heating tape)을 이용하여 최대 온도는 400℃로 유지시켰다. 열분해시 생성되는 기체 생성물을 응축시키기 위하여 cooling trap과 cooling circulator를 사용하여 0℃이하로 유지시켰다. 열분해공정에서는 시료의 형상 및 sample boat의 모양, 반응기내에서의 위치 등에 따라 열전달의 효과가 현저하게 나타나므로 이들을 동일한 조건으로 설정하고 실험을 수행하였다. 시료 3 g을 정량하여 세라믹 sample boat에 적재하고, 측정 온도의 오차를 최소화하기 위하여 열전대를 sample boat에 최대한 밀착시켜 측정하였다. 열분해공정에 영향을 미치는 변수로는 최종온도, 가열속도, 시료의 크기 및 형상, 체류시간, 기체의 분위기 등이다. 본 연구에서는 최종온도의 영향을 관찰하기 위하여 400℃부터 800℃까지 100℃의 간격으로 증가시키면서 실험하였으며 가열속도의 영향을 관찰하기 위하여 가열속도를 10, 20, 40, 80℃/min으로 선정하여 실험을 수행하였다. 각 조건에서 최종온도에 도달한 후 2시간을 유지하여 반응을 종결시켰다. 액상 생성물의 수율은 반응이 완결된 후 응축부에 생성된 생성물을 얻어 실험계로 측정하였다.



- 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

Fig. 1. The schematic diagram of pyrolysis apparatus.

#### IV. 결과 및 고찰

##### 1. 범용고무의 열적 거동

###### 1.1 활성화에너지

Kissinger 방법에서는 각 가열속도  $\beta$ 에 대한 무게감량이 최대가 되는 온도  $T_m$ 의 관계로부터  $\ln \beta/T_m^2$ 과  $1/T_m$ 을 도시하고 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 구조가 비슷한 NR과 IR이 비슷한 기울기와 절편을 가지며, butadiene이 포함된 SBR과 BR이 비슷한 활성화에너지를 갖는 것으로 나타났다. 또한 IR의 활성화에너지가 상대적으로 낮게 나타나 SBR보다 낮은 온도에서 분해가 일어나는 것으로 나타났다. Kissinger 방법으로 구한 활성화에너지를 Table 2에 정리하였으며, Kissinger 방법에 의해

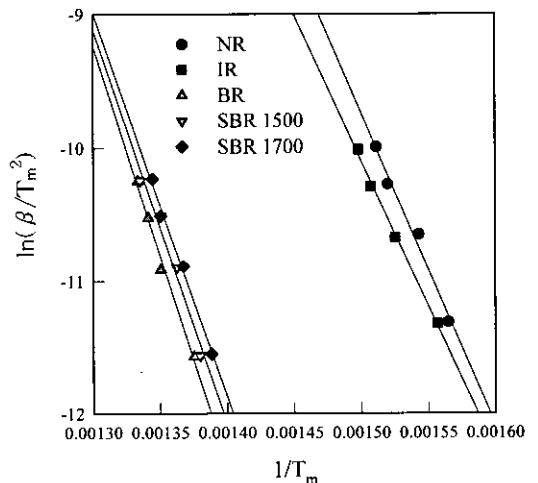


Fig. 2. Kissinger plots of commercial rubbers degraded in nitrogen with heating rates.

얻어진 활성화에너지의 크기는  $IR < NR < SBR$   
 $1700 < SBR 1500 < BR$ 의 순서로 나타났다.

Friedman 방법은  $1/T$ 과  $\ln(dx/dt)$ 의 관계로부터 활성화에너지를 구할 수 있다. Fig. 3은 NR과 BR에 대한 Friedman 방법의 전형적인 plot을 보여주고 있는데 각 직선들이 성긴 영역과 촘촘한 영역으로 구별될 수 있다. 촘촘한 영역은 분해가 급격히 일어남을 의미하며, 성긴 영역은 분해가 서서히 진행됨을 의미한다. NR의 경우 상대적으로 낮은 온도에서 BR의 경우 온도가 높은 영역에서는 분해가 진행됨을 알 수 있다. Table 2에 나타난 바와 같이 NR과 IR은 활성화에너지가 점차로 증가하는 경향을 보이고, SBR 1500과 BR은 감소하는 경향을 보이고 있다. SBR 1700은 증가하다가 감소하는 것을 알 수 있는데, 이는 extended oil의 영향으로 사료된다. Friedman 방법에 의하여 얻어진 평균 활성화에너지의 크기는  $SBR 1700 < NR < IR < SBR 1500 < BR$ 의 순서로 나타났다.

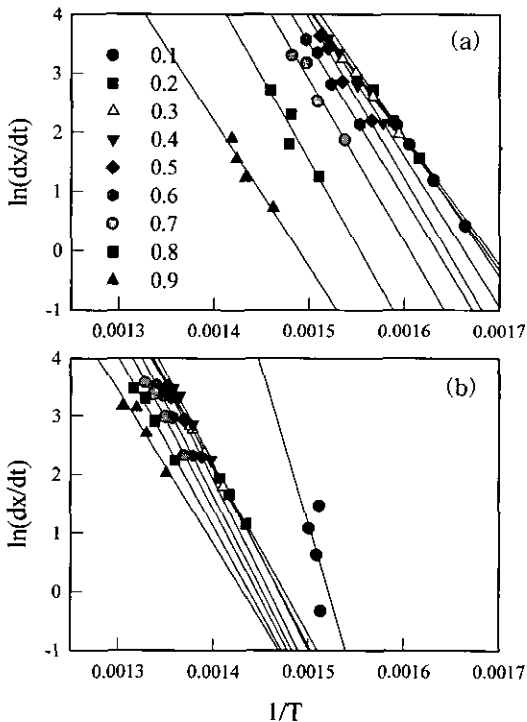


Fig. 3. Friedman plots of NR(a) and BR(b) degraded in nitrogen with heating rates.

Ozawa방법은 온도와 가열속도의 대수사이의 관계로부터 활성화에너지를 구할 수 있으며, NR과 BR에 대한 Ozawa plot을 Fig. 4에 나타내었다. Table 2에 나타난 것처럼 NR, IR은 전환율이 증가할수록 활성화에너지가 증가하는 반면에 BR과 SBR 1500은 낮은 전환율에서 활성화에너지가 큰 값을 나타내다가 감소하는 경향을 보였다. 이는 Ozawa 방법이 Doyle의 근사식을 이용한 적분형태로 Friedman 결과의 정규화된 형태의 값을 제공하기 때문으로 사료된다. 또한 활성화에너지의 변화가 순수한 NR과 IR의 경우 작은 반면, 구성성분이 둘 이상이거나 첨가물이 있는 시료의 경우 변화의 폭이 상대적으로 컸다. Ozawa 방법에 의하여 얻어진 활성화에너지의 크기는  $SBR 1700 < NR < IR < SBR 1500 < BR$ 의 순서로 나타났다.

1.2 속도상수

Kissinger 방법에서 반응차수에 대한 정보는 shape index, S를 정의하고 이로부터 도식적으로

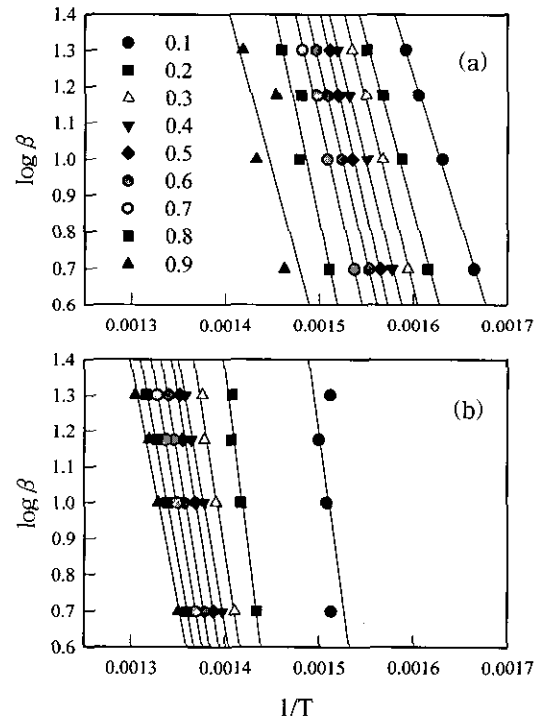


Fig. 4. Ozawa plots of NR(a) and BR(b) degraded in nitrogen with heating rates.

Table 2. Activation energy determined using various analytical methods

Method	Fractional Loss	NR [kJ/mol]	IR <sup>b)</sup> [kJ/mol]	BR [kJ/mol]	SBR 1500 <sup>b)</sup> [kJ/mol]	SBR 1700 <sup>b)</sup> [kJ/mol]
Kissinger		195.015	181.785	261.816	246.429	239.919
	0.1	194.811	196.593	446.985	257.032	49.054
	0.2	178.678	211.016	236.371	299.212	72.316
	0.3	181.733	214.494	250.205	267.669	135.260
	0.4	208.985	213.330	260.924	290.336	190.762
	0.5	224.955	238.385	269.930	217.517	256.715
	0.6	217.134	257.038	262.438	232.292	199.266
	0.7	227.113	293.494	254.754	233.075	231.924
	0.8	240.582	307.977	241.934	225.492	227.019
Friedman	0.9	110.899	221.592	217.062	205.188	214.635
	Average	198.321	239.324	271.168	247.535	175.216
	0.1	148.413	201.590	332.358	236.025	50.773
	0.2	169.866	204.590	361.209	293.606	58.233
	0.3	185.987	207.143	293.703	283.203	89.232
	0.4	187.205	207.343	268.234	280.760	136.262
	0.5	201.582	211.153	285.295	256.510	199.770
	0.6	195.115	219.598	277.496	245.534	219.809
	0.7	202.184	235.480	264.751	239.739	220.888
Ozawa	0.8	216.961	266.972	253.479	233.705	222.036
	0.9	169.565	260.984	240.547	224.087	220.120
	Average	186.320	223.872	286.342	254.796	157.458

산출하며 Ozawa는 반응 전반에 걸친 반응차수를 1로 가정하고 있다<sup>7,9)</sup>. 따라서 본 연구에서 속도상수는 Friedman 방법에 의해 얻어진 값으로 비교하였으며 얻어진 활성화에너지, 빈도계수, 반응차수를 통해 속도상수를 결정하였다.

Fig. 5는 각각의 시료에 대한 속도상수를 나타내었다. NR과 IR의 경우 속도상수의 변화가 매우 유사함을 보이고 있고, 구성 성분의 약 70% 이상 butadiene으로 구성된 SBR 1500의 경우 BR과 동일한 온도범위에서 유사한 거동을 나타내었으나 SBR 1700의 경우에는 제조시 첨가된 과량의 extended oil의 영향으로 거동이 불명확하게 나타나고 있다.

각 시료의 속도상수는 분해온도가 고려되어야 하는데 NR과 IR은 상대적으로 낮은 온도에서 분

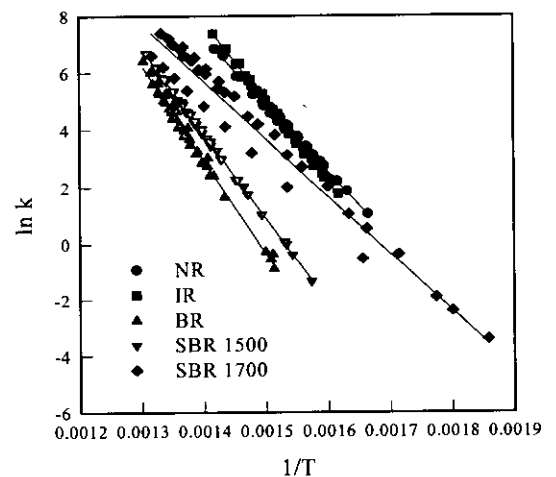


Fig. 5. Comparison of rate constants for commercial rubbers with Friedman method.

해가 시작되며 SBR과 BR은 높은 온도에서 분해가 시작된다. NR과 IR의 경우 전환율이 가장 클 때의 온도가 380°C이며, SBR과 BR의 경우 480°C에서 최대 전환율을 나타내고 있다. 최대 전환율을 보이는 온도에서 속도상수를 비교하면 전반적으로 NR이나 IR보다 BR과 SBR 1500의 값이 크게 나타나며, 또한 그들의 분해가 중첩되어 일어나는 온도, 420°C를 기준으로 두 종류-NR/IR과 BR/SBR 1500/SBR 1700-로 나누어서 속도상수를 비교하면 IR > NR로, SBR 1700 > SBR 1500 > BR의 순서로 나타났다. 이는 전환속도가 주체에 달린 가지의 정도에 따라, 또한 분해과정에서 생성되는 라디칼의 안정성에 따라 증가됨을 알 수 있다. 이러한 경향은 Westerhout 등<sup>4)</sup>의 보고와 동일한 결과를 나타내고 있다.

## 2. 열분해 생성물의 영향변수

### 2.1 공정변수에 따른 오일의 수율

열분해공정에서 생성물의 수율에 직접적인 영향을 미치는 변수로는 열분해 온도, 가열 속도, 체류 시간, 그리고 비활성 분위기 등이다. 그 중에서도 열분해 온도는 운전비용과 직접적인 관련이 있고 생성물의 수율과 특성에 밀접한 관계가 있기 때문에 열분해공정에 있어서 가장 중요한 변수이다. 본 연구에서는 범용고무에 대한 TGA분석 결과로부터 최소 열분해 온도를 400°C로 선정하고 400~800°C의 온도범위를 공정 조건으로 설정하여 실험을 수행하였으며, 그 결과 최종온도에 따른 생성물의 수율을 Fig. 6에 나타내었다. 열분해 온도가 증가함에 따라 액상 생성물의 수율이 전반적으로 증가하는 경향을 보이지만 700°C 이상의 온도에서는 그 증가하는 정도가 다소 둔감해지는 것을 알 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 이로서 열분해 대상이 되는 시료의 분해온도가 낮은 경우는 분해온도를 높게 설정할 필요가 없을 것으로 사료된다.

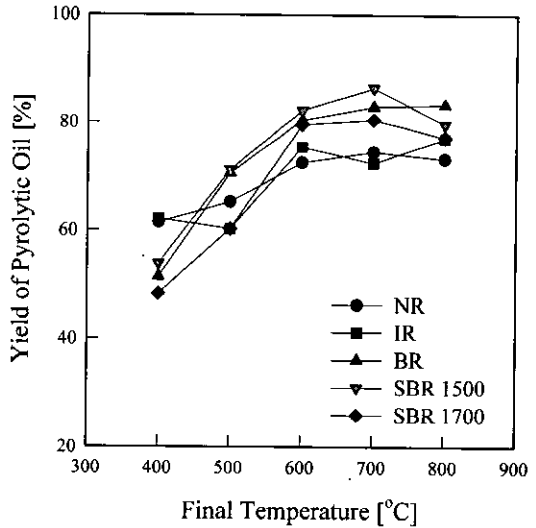


Fig. 6. Yield of pyrolytic products with final temperature in commercial rubber pyrolysis.

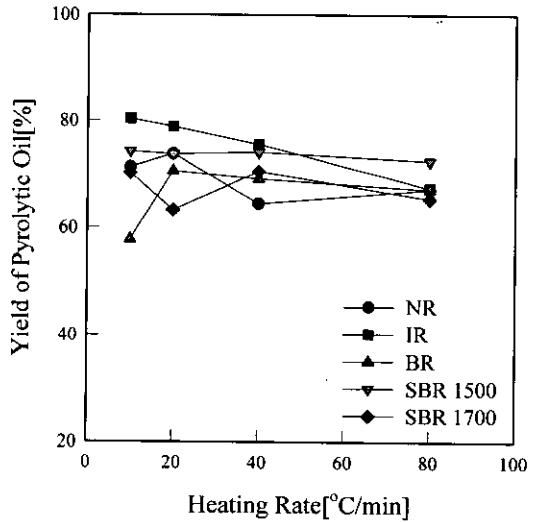


Fig. 7. Yield of pyrolytic products with heating rates in commercial rubber pyrolysis.

열분해 온도를 700°C로 고정하고 가열 속도에 따른 대상시료의 액체 생성물의 수율 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 액체 생성물은 65~88%의 수율을 나타내었고, 가열 속도가 증가할수록 액상 생성물의 수율은 전반적으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 그러나 감소의 정도를 살펴보면 최종온도에 의한 변화량이 대략 30%이상의 수율변화를 보이고

있는 반면 가열속도에 의한 수율변화는 약 7%이 내이므로 가열속도에 의한 영향이 최종온도에 의한 영향에 비하면 적다고 할 수 있다. 또한 가열속도를 크게 하고 체류시간을 짧게 할 경우 액상 생성물의 형성을 촉진시키는데 그 이유는 높은 분자량의 화학종이 기체가 되기 전에 액체로 응축되기 때문이다. 또한 열분해에서 생성된 액체 생성물을 반응기내에서 빨리 제거하므로써 생성물의 2차 분해반응을 감소시킬 수 있어 액상 생성물의 수율을 증가시킬 수 있다. 본 연구에서처럼 계속적인 질소의 흐름과 빠른 가열속도를 이루어서 반응기 내의 체류시간을 짧게 하고 2차 반응을 억제하므로써 액상 생성물의 수율을 증가시킬 수 있다. 이와 같은 결과는 Roy<sup>10)</sup>, Benallal<sup>11)</sup>의 연구에서도 확인할 수 있다.

2.2 생성 오일의 성분 인식

Fig. 8은 SBR 1500의 열분해공정에서 최종온도가 700°C이고 가열 속도가 20°C/min일 때 액상 생성물의 GC/MSD 분석결과를 total ion chromatogram으로 나타내었다. 가열 속도에 따른 액상 생성물의 조성은 Table 3에 나타내었는데 가열속도에 따라 조성의 차이는 있지만 대략적으로 50가지의 유기화합물을 확인하였으며, 대부분 방향족 유기화합물이 많이 형성되는 것을 알 수 있다.

Table 3. Composition of pyrolytic oil from SBR 1500 at 700°C

Compound	MW	Heating Rate[°C/min]			
		10	20	40	80
Benzene	78	0.3	-	-	0.8
Toluene	92	17.2	17.8	7.1	12.7
Styrene	104	25.9	29.4	28.4	31.8
Ethylbenzene	106	13.7	11.3	8.8	8.1
Other benzenes	-	16.7	17.9	17.3	15.5
Polycyclic compound	-	22.4	16.2	33.8	21.5
Others	-	3.8	7.4	4.6	9.6
Total		100.0	100.0	100.0	100.0

열분해 온도가 증가할수록 지방족 탄화수소의 수율은 감소하는 반면 방향족 탄화수소의 수율은 증가하는 경향을 보이고 있는데, 이러한 경향은 Diels-Alder 반응 메커니즘에 기인하는 것으로 사료된다. 이는 Lucchesi<sup>12)</sup>, Kaminsky<sup>13)</sup>, Cypres<sup>14)</sup>, Wolfson<sup>15)</sup> 등의 연구 결과와도 일치함을 알 수 있다. Diels-Alder 반응 메커니즘은 SBR 1500의 열분해에서 생성된 ethene, propene, 1,3-butadiene 등이 cyclic alkene을 형성한 후 탈수소화(dehydrogenation) 반응에 의해 단일 고리를 갖는 방향족 화합물을 형성하며 이로부터 naphthalene, phen-

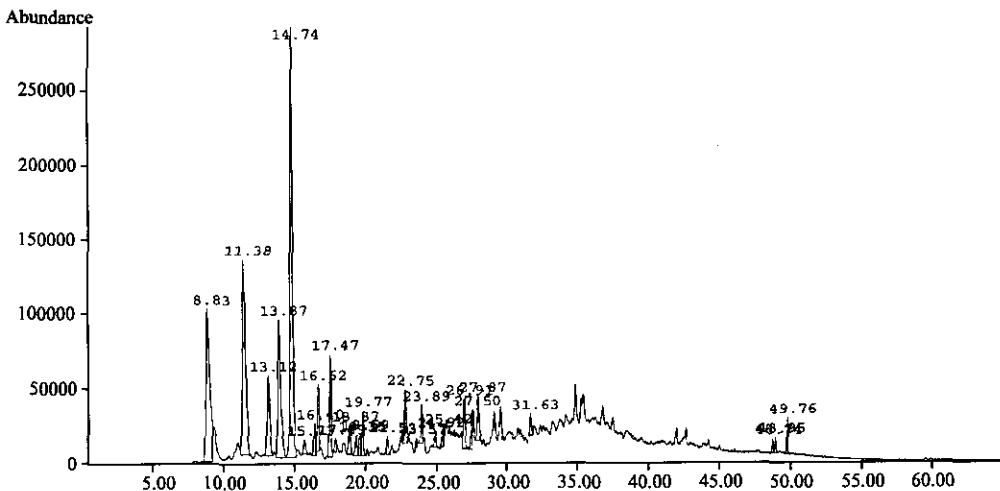


Fig. 8. Total ion chromatogram of SBR 1500 pyrolytic products with 20°C/min up to 700°C.



anthrene과 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. 이는 단일 고리를 갖는 방향족이 감소하고 Diels-Alder 반응에 의해 다환 방향족이 증가하기 때문이다. 본 연구에서도 전반적으로 다환 방향족의 농도가 상당히 높음을 알 수 있는데 대부분의 지방족과 단일 고리 방향족이 열분해 과정에서 다환 방향족으로 전환되었기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 9는 SBR 1500의 열분해에서 생성된 액상 생성물을 탄소수에 따른 분율을 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 탄소수가 5부터 25까지 분포하는데 탄소수가 12인 탄화수소가 1.27로써 가장 많은 분율을 나타내었다.

2.3 생성오일의 연료특성

SBR 1500의 열분해공정에서 가열속도를 20℃/min으로 고정하였을 때 열분해 온도에 따른 액상 생성물의 분자량과 분산도를 측정된 결과 수평균 분자량과 무게평균 분자량은 각각 740~2486, 1473~2768로 나타났으며, 분산도는 1.11~1.99의 범위에서 나타났다. 석유의 분자량과 비교해 보면 경유(light fuel oil)는 50~900의 분자량 범위를 갖으며, 경질중유(heavy fuel oil)는 50~10,000 정도의 분자량 범위를 갖는다. 따라서 SBR의 열분해에서 생성된 액상 생성물은 경질중유와 비슷한 분자량 범위를 갖으며, 증류온도 범위도 경질중유와 유사할 것으로 예측된다. 또한 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℃, diesel은 75℃, 경유는 79℃인데, 이에 비해 범용고무의 액상 분해생성물은 일반적으로 14~24℃의 인화 온도를 갖는다. 그 이유는 액상 생성물의 조성이 넓은 증류 온도 범위를 갖는 화합물로 구성되어 있기 때문이다<sup>5)</sup>.

V. 결 론

범용고무로 사용되는 NR, IR, BR, SBR 1500, SBR 1700을 열분해공정을 적용하여 분해한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 열분해를 이용한 속도론적 해석을 수행하는 경우 적합한 kinetic 모델 및 수학적 방법의 선택이 중요하다고 할 수 있다. Friedman 방법과 Ozawa 방법은 가열속도에 따른 TGA 곡선 상의 모든 데이터를 사용하므로 열분해 전체 공정의 활성화에너지를 표현할 수 있으며 Kissinger가 제시한 가정없이 사용할 수 있기 때문에 TG 곡선으로부터 신뢰할 만한 데이터를 제공하는 것으로 사료된다.
2. 열분해 최종온도가 증가함에 따라 오일의 수율이 전반적으로 증가하였지만 700℃이상에서는 약간 감소하거나 수율 증가의 폭이 작게 나타났다. 또한 가열 속도의 영향에 따른 오일의 수율

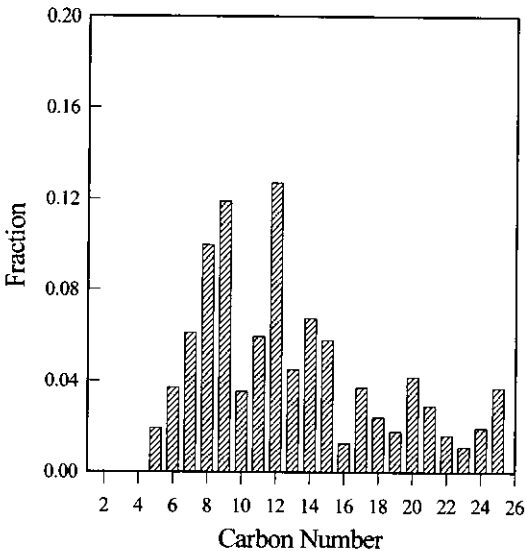


Fig. 9. Carbon number distribution for SBR 1500 in oil product.

- 증감은 각 시료마다 차이를 보이고 있으며 그 변화율이 7% 이내이고 최종온도에 의한 수율의 변화율이 35% 이상인 것을 고려할 때 그다지 큰 영향을 주지 않는 것을 확인할 수 있었다.
3. SBR 1500의 열분해 후 회수된 오일의 수평균 분자량은 740~2486로 나타났으며, 분산도는 1.11~1.99의 범위에서 나타났다. 또한 발열량을 측정된 결과 39~40 kJ/g의 발열량을 나타내었는데, 이러한 값은 현재 연료로 사용되고 있는 kerosene, diesel, 경유, 중유의 발열량보다는 작은 것이지만 연료로서의 활용이 가능한 것으로 평가된다.
  4. GC/MSD를 이용하여 700 °C에서 SBR 1500의 열분해 후 회수된 오일을 분석한 결과 가열 속도에 따라 조성의 차이는 있지만 대략적으로 50가지의 유기화합물이 생성되는 것으로 나타났으며 고리화합물이 약 98%이상으로 나타났다.

따라서 이상의 연구결과로부터 열분석 데이터를 활용하여 열분해공정의 공정 조건과 액상 생성물의 수율 특성의 관계로부터 폐고무의 환경적 처리에 의한 유효 포텐셜 자원의 회수 모델을 제시할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. Ehrig, R. J. : *Plastics Recycling: Products and Processes*, Ehrig, R. J., ed., Hanser, New York(1992)
2. Kim, Y. S. : *Pyrolytic Propensity of Plastics Mixture in a Thermogravimetric Analyzer*, HWAHAK KONGHAK, Vol.30, No.2, pp.133-138(1992)
3. Wampler, T. P. : *Applied Pyrolysis Handbook*, Wampler, T. P., ed., Marcel Dekker, New York(1995)
4. Westerhout, R. W. J., Waanders, J., Kuipers, J. A. M., and van Swaaij, W. P. M. : *Kinetics of The Low Temperature Pyrolysis of Polyethylene, Polypropylene, and Polystyrene Modeling, Experimental Determination, and Comparison with Literature Models and Data*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol.36, pp.1955-1964 (1997)
5. Williams, P. T., Besler, S., Taylor, D. T., and Bottrill, R. P. : *The Pyrolysis of Automotive Tyre Waste*, J. of the Institute Energy, Vol.68, pp.11-21(1995)
6. Kim, H. J., Kim, S. D., Lee, S. B., and Hong, I. K. : *Thermal Degradation Behavior of cis-Polyisoprene and Styrene-Butadiene Rubber*, J. Korea Solid Wastes Engineering Society, Vol.16, No.3, pp.287-295(1999)
7. Kissinger, H. E. : *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*, Anal. Chem., Vol.29, No.11, pp.1702-1706(1957)
8. Friedman, H. L. : *Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to A Phenolic Plastic*, J. Polym. Sci. Part C, Vol.6, pp.183-195(1963)
9. Ozawa, T. : *A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data*, Bull. Chem. Soc. Japan., Vol.38, No.11, pp.1881-1886(1965)
10. Roy, C., Unsworth, J. : *Pilot Plant Demonstration of Used Tyres Vacuum Pyrolysis*, Ferrero, G. L., Maniatis, K., Buekens, A., and Bridgwater, A. V., ed., *Pyrolysis and Gasification*, Elsevier Applied Science, London (1989)
11. Benallal, B., Pakdel, H., Chabot, S., and Roy, C., *Fuel*, Vol.74, No.11, 1589(1995)
12. Lucchesi, A. and Maschio, G. : *Semi-Active and Aromatics Produced by Pyrolysis of Scrap Tires*, *Conservation & Recycling*, Vol.6, No.3, pp.85-90(1983)
13. Kaminsky, W. and Sinn, H. : *Pyrolysis of Plastic Waste and Scrap Tyres Using A Fluidised Bed Process*, in *Thermal Conversion of Solid Wastes and Biomass*, Jones, J. L. and Radding, S. B., ed., ACS Symposium Series 130, American Chemical

- Society Publishers, Washington DC(1980)
14. Cypres, R. and Bettens, B. : Production of Benzoles and Active Carbon from Waste Rubber and Plastic Materials by Means of Pyrolysis with Simultaneous Post-Cracking, Ferrero, G. L., Maniatis, K., Buekens, A., and Bridgwater, A. V., ed., Pyrolysis and Gasification, Elsevier Applied Science, London (1989)
  15. Wolfson, D. E., Beckman, J. A., Walters, J. G., and Bennett, D. J. : Destructive Distillation of Scrap Tyres, US Dept. of Interior Bureau of Mines Report of Investigations, 7302(1969)