

열분석법을 이용한 사용후 타이어의 열적 특성과 포텐셜 에너지의 회수

김 원 일 · 김 형 진* · 홍 인 권†

단국대학교 공과대학 화학공학과, *김포대학 환경토목과

(1999년 4월 22일 접수)

The Potential Energy Recovery and Thermal Degradation of Used Tire Using TGA

Won Il Kim, Hyung Jin Kim* and In Kwon Hong†

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

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

(Received April 22, 1999)

요약 : SBR과 타이어의 속도론적 해석을 수행하기 위하여 질소기류 상태에서 각각 5, 10, 15, 20°C/min으로 열분석을 수행하여 Kissinger, Friedman, Ozawa 방법에 의해 활성화 에너지와 반응차수를 계산하였다. Friedman 방법에 의해 산출된 활성화 에너지는 SBR은 247.53kJ/mol, 타이어는 230.00kJ/mol이었으며, Ozawa 방법에 의한 활성화 에너지는 SBR이 254.80kJ/mol, 타이어가 215.76kJ/mol로 나타났다. 열분석을 수행한 결과 미분법인 Friedman 방법과 적분법인 Ozawa 방법이 SBR과 타이어의 속도론적 해석에 더 적합한 것으로 나타났다. 열분해 공정을 이용하여 SBR과 타이어를 분해한 결과 온도가 증가함에 따라 액상 생성물의 수율이 전반적으로 증가하는 경향을 보였으며, 가열속도가 20°C/min일 때 SBR의 경우 700°C에서 액상 생성물의 수율이 86%로 최대 값을 보였으며, 타이어의 경우 700°C에서 액상 생성물의 수율이 55%로 최대값을 보였다. 이로부터 SBR과 타이어 분해공정에서 열분해 온도와 가열속도가 중요한 변수로 작용함을 알 수 있으며, 본 연구에서는 70°C, 20°C/min을 최적분해 조건으로 제시할 수 있다.

ABSTRACT : The thermal degradation kinetics of SBR and tire were studied using a conventional thermogravimetric analysis in the stream nitrogen at a heating rate of 5, 10, 15, 20°C/min, respectively. Thermogravimetric curves and their derivatives were analyzed using various analytical methods to determine the kinetic parameters. The degradation of the SBR and tire was found to be a complex process which has multi-stages. The Friedman method gave average activation energies for the SBR and tire of 247.53kJ/mol and 230.00kJ/mol, respectively. Meanwhile, the Ozawa method gave 254.80kJ/mol and 215.76kJ/mol. It would appear that either Friedman's differential method or Ozawa's integral method provided satisfactory mathematical approaches to determine the kinetic parameters for the degradation of the SBR and tire.

† 대표저자 (e-mail : khong@dankook.ac.kr)

Approximately 86% and 55% of oil products were obtained at a final temperature of 700°C and a heating rate of 20°C/min for the SBR and tire respectively.

Keywords : thermal degradation, potential energy recovery, thermogravimetric analysis, activation energy.

I. 서 론

우리 나라에서 배출되고 있는 폐타이어는 연간 약 1,700만개(1997년)이며, 중량으로 환산하면 약 21만 톤으로서 이중 재생 타이어, 재생고무, 분말고무 등으로 재활용되는 재활용률을 대략 60% 정도로 추산하고 있으나 실제로는 이에 미치지 못하고 또한 재활용 방법도 환경친화적 공정이나 유효자원회수 측면에서 재검토되어야 한다.¹ 현재 환경부에서 폐타이어의 매립에 대해 강력히 규제를 하고 있는 실정이고, 좁은 국토를 갖고 있는 국내 현실 속에서 폐타이어가 갖고 있는 에너지로서의 잠재력을 고려해 볼 때 폐타이어의 재활용 방안이 절실히 있다고 볼 수 있다. 사용후 배출되는 폐타이어의 처리 방법을 분류하면 타이어를 원형으로 직접 이용하는 방법과 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 차량용 밧줄로 이용하는 등의 재생법이 있다.²⁻⁴

근래에는 열분해를 통해 오일이나 가스를 생성시켜 연료로 사용하고, 분해 잔류물을 활성탄이나 카본 블랙 등으로 재사용하는 열분해법이 많이 연구되어 외국에서는 이미 오래 전에 상용화된 공정으로까지 개발되어 왔다.^{5,6} 그러나 이 또한 석유와의 가격경쟁면에서 뒤쳐지고, 열분해 공정에서 발생하는 코킹(coking) 현상으로 효율이 저하되고, 생성오일을 정제해야 하는 부담이 따른다. 하지만 일본이나 독일을 비롯한 주요 유럽국가에서는 이미 오래 전부터 유연탄 대체연료로서 폐타이어를 자원으로 활용하여 매립의존도를 낮춤

으로써 환경오염도 막는 효율적인 처리를 시행하고 있다.⁷ 폐자원을 재활용하는 측면에서나 좁은 국토를 갖고 있는 우리 나라의 현실에서 폐타이어의 재활용이나 에너지 재생에 관한 연구사항이 미비한 상태인데 국내 현실에 맞는 연구가 마련되어야 하겠다.

열분해는 원료물질을 산소와 접촉이 없는 고온 상태에서 열을 지속적으로 가하여 분해시켜 가연성의 기체 혹은 액체 상태의 연료를 얻는 방법이다. 이를 효과적으로 이루기 위해서는 다양한 고분자 폐기물에 대한 기본 물성을 바탕으로 속도론적 해석을 통한 고분자 열분해에 필요한 활성화 에너지 및 속도상수 결정이 선행되어야 하며, 분해 후 생성물의 특성 파악 및 회수를 위해서는 고분자 폐기물의 열분해 경향성의 이해와 분해 메커니즘의 규명이 요구되고 있다. 열중량법(Thermal Gravimetric Analysis; TGA)은 이러한 고분자 폐기물의 열분해 특성을 파악하는데 유용한 도구이고 이 방법의 특징은 온도 변화에 따른 물질의 무게 변화를 간편하게 알 수 있다는 점이며, 미분열중량법(Derivative Thermogravimetry; DTG)은 TGA 곡선의 미분값을 얻을 수 있어, 이를 미분법에 의한 자료해석에 적용시켜 반응속도 특성치인 반응속도상수, 반응차수 및 활성화에너지를 구할 수 있다. 이와 같은 열분석 자료를 토대로 고분자 폐기물에 대한 재활용과 오염방지 및 고분자가 지니고 있는 잠재 에너지(potential energy)를 회수하려는 다수의 연구가 국내외에서 활발히 진행되고 있다.⁸⁻¹³

따라서 본 연구에서는 항공기나 자동차 등의 타이어에 주원료로 이용되며 각종 범용 고무 제품의 원료인 SBR과 타이어를 열분석기를 통해 열적 거동을 속도론적으로 해석하여 활성화 에너지와 반응차수를 결정하고, 열분해 공정시 생성 오일의 최대 수율을 얻을

수 있는 조건을 제시하고자 하였다.

II. 이 론

속도론적 해석을 위한 열분석법중에서 측정된 열중 랑곡선으로부터 여러 특성치를 구하는 수학적 방법은 크게 미분법과 적분법으로 나눌 수 있는데 본 연구에서는 미분법은 Kissinger,¹⁴ Friedman¹⁵ 방법과 적분법은 Ozawa¹⁶ 방법을 사용하여 활성화 에너지와 반응 차수를 계산하였다.

고분자 물질의 분해 반응 속도는 반응 물질의 전화율에 비례한다.

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

여기서, x 는 전화율이며 t 는 시간을 의미하고, k 는 분해반응 속도상수, $f(x)$ 는 반응물의 농도로써 전화율의 함수를 나타낸다. 또한 고체 물질이 분해 반응하여 기체가 될 때 전화율의 함수는 다음과 같이 n 차 반응으로 표시할 수 있다.

$$f(x) = (1-x)^n \quad (2)$$

여기서, n 은 반응차수이다. 그리고 속도상수의 온도의존성이 Arrhenius식을 따른다면, 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (3)$$

여기서, A 는 빈도계수(frequency factor)이고, E 는 활성화 에너지, R 은 기체상수, T 는 절대온도를 나타낸다. 식 (2)와 식 (3)을 분해 반응속도 식 (1)에 대입하면 다음과 같다.

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^n e^{-E/RT} \quad (4)$$

속도론적 해석을 위해 제시되는 대부분의 방법들은 식 (4)로부터 출발한다. Kissinger법은 1차 반응으로 가정을 하고 반응이 진행되는 동안 온도상승으로 분해 반응속도 $\frac{dx}{dt}$ 가 최대값을 가질 때, 즉 $\frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dt}\right) = 0$ 일 때 최대 반응속도를 가지므로 일정한 가열속도 ($B = dT/dt$)에 대하여 식 (4)를 미분하면 식 (5)가 된다.

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{dx}{dt}\left(\frac{EB}{RT^2}\right) - An(1-x)^{n-1}e^{-E/RT} \quad (5)$$

최대 속도에서의 온도를 T_m 이라 정의하고 그 온도에서 우변은 다음 식과 같다.

$$\frac{EB}{RT_m^2} = An(1-x)^{n-1}e^{-E/RT_m} \quad (6)$$

1차 반응으로 가정하면 다음과 같은 식을 얻는다.

$$\frac{d\left(\ln\frac{B}{T^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E}{R} \quad (7)$$

여기서, $\ln\frac{B}{T^2}$ 와 $\frac{1}{T}$ 의 관계에서 그 기울기로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다. Friedman법은 가열 속도 변화에 따른 중량감소 곡선으로 분해 반응속도를 구하는 것으로 식 (1)과 식 (3)을 조합한 식의 양변에 대수를 취하면 다음 식을 얻는다.

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = n\ln A + \ln f(x) - E/RT \quad (8)$$

이를 각각의 전화율에 따라 $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$ 와 $\frac{1}{T}$ 로 도시하여 직선을 구하면 직선의 기울기, $-\frac{E}{R}$ 로부터 활성화 에너지를 구할 수 있고 절편은 $\ln[Af(x)]$ 가 된다. 적분법인 Ozawa법은 여러 가열속도에서 온도변화에

따른 무게 감소로부터 활성화 에너지를 직접적으로 구 할 수 있는 방법이다. 이 방법은 A , E 가 x 에 독립 적이라면 A , $(1-x)$, E 가 온도에 무관하다는 가정 으로부터 출발하며 변수 분리하여 적분을 수행하면 아래 식 (9)와 같다.

$$\log F(x) = \log \left(\frac{AE}{R} \right) - \log B + \log P \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (9)$$

Doyle¹⁷ 등은 $\frac{E}{RT} \geq 20$ 의 조건에서 $\log P \left(\frac{E}{RT} \right)$ 가

아래 식과 같이 근사될 수 있음을 제시하였다.

$$\log P \left(\frac{E}{RT} \right) \approx -2.3151 - \frac{0.4567E}{RT} \quad (10)$$

따라서 식 (9)는 다음과 같다.

$$\log F(x) \approx \log \left(\frac{AE}{R} \right) - \log B - 2.315 - \frac{0.4567E}{RT} \quad (11)$$

식 (11)을 일정한 전화율에 대해 미분하면 식 (12)를 얻는다.

$$\frac{d \log B}{dT^{-1}} \approx 0.4567 \frac{E}{R} \quad (12)$$

여기서, $\log B$ 와 $1/T$ 을 도시하여 직선의 기울기로 부터 활성화 에너지를 구할 수 있다.

III. 실험 방법

1. 시료

본 연구에서 사용된 SBR(금호석유화학(주))은 SBR 1502를 사용하였는데 이는 styrene을 23.5% 함유하고 있으며, 저온중합 공정에 의한 합성고무이다. SBR 1502는 실험에 사용되기 전에 70°C로 유지된 건조기에서 일주일이상 보관하여 수분을 배제한 후

사용하였다.

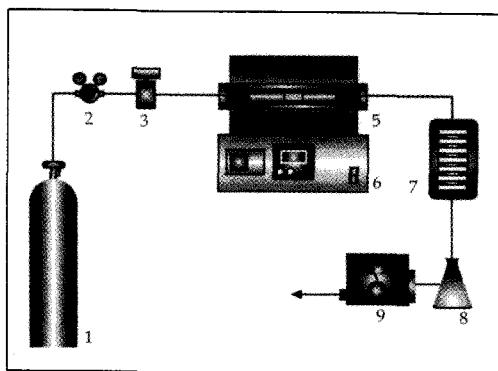
또한 타이어는 스틸 라디알 720(금호타이어(주))이며, 원소분석 결과에 의하면 탄소와 수소가 93% 이상 함유되어 있고, 공업분석에 의하면 휘발성 물질과 고정탄소가 약 98% 정도를 차지하고 있다. 또한 타이어 제조시 사용된 원료로는 SBR이 60.50% 카본 블랙이 31.7%로써 이 두 성분이 주원료임을 알 수 있다.

2. TGA/DTG 열분석

열분석은 미국 TA Instruments사의 SDT 2960의 TGA/DTG로 수행하였다. 99.93%의 질소를 60ml/min의 일정한 유속으로 흘려서 반응기의 내부를 비활성 분위기로 유지시키면서 실험하였다. 시료는 3.0 ± 0.25mg을 사용하였으며 가열온도 범위는 30°C에서 시작하여 700°C까지 상승시켰다. 이 때 가열속도는 5, 10, 15, 20°C/min에서 각각 일정하게 유지하고 실험을 수행하였으며 시편은 일정한 크기의 정육면체 형태로 잘라서 사용하였다.

3. 열분해 공정

각각의 활성화 에너지 변화에 따른 열분해 공정에서의 수율 변화를 관찰하기 위한 실험장치를 Fig. 1에 나타내었으며, 수평 관형 전기로를 사용하였다. 시료의 연소를 방지하기 위하여 질소기체로 비활성 분위기를 유지시켰다. 반응기 내부의 온도는 시료의 윗 부분에 열전대로 측정하였으며, 온도는 PID 방식으로 조절하였다. 반응기와 액상 응축부의 연결 부분은 생성물의 응축을 방지하기 위하여 heating tape를 사용하였으며 냉각부는 cooling trap을 설치하여 0°C로 유지시켰다. 시료 3g을 정량하여 boat에 적재하고, 측정 온도의 오차를 최소화하기 위하여 열전대를 boat에 최대한 밀착시켜 측정하였다. 또한 열분해시 생성되는 액상 생성물의 조성과 분자량분포를 알아보기 위하여 GC-MSD(HP 5890/5972, Hewlett Packard Co.)와 GPC(Waters 410, Waters Co.)를 사용하여



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

Fig. 1. Schematic diagram of pyrolysis apparatus.

분석하였으며, GPC의 이동상으로 tetrahydrofuran (THF)을 사용하였다.

IV. 결과 및 고찰

열분해 공정에 의한 타이어의 처리를 위해 우선 타이어의 주요 원료고무인 SBR과 타이어를 TGA와 DTG 등의 열분석을 이용하여 기본 물성 및 데이터를 수집하고 몇 가지 모델에 의해 속도론적 해석을 수행하여 이로부터 열분해 공정의 활성화 에너지 및 속도 상수, 빈도계수, 반응차수 등을 결정하였다. SBR과 타이어의 가열속도에 따른 TGA곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 가열속도가 증가함에 따라 전화율이 낮아지고 열분해 속도가 자연됨을 알 수 있는데 이는 가열속도의 증가에 따라 반응시간이 감소하기 때문이다. SBR의 분해는 세 단계로 나뉘어 진행됨을 알 수 있는데 이는 SBR이 styrene, butadiene 및 다른 첨가제에 의한 중합체이기 때문이다.

SBR과 타이어의 최대 전화율은 가열 속도가 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 $460.77, 448.57^{\circ}\text{C}$ 에서 나타나며, 그 때의 전화율은 각각 14.64, 5.25%이다. 타이어의 경우 상당히 낮은 전화율을 보이고 있는데 이것을 타이어의

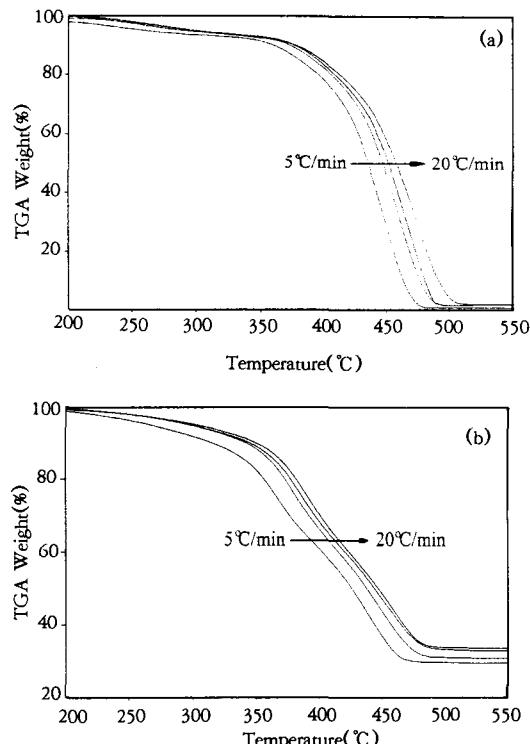


Fig. 2. Typical TG curves for SBR(a) and tire(b) heated in nitrogen atmosphere at various heating rates.

DTG 곡선 상에서 확인하면 크게 두 군데 전화율이 빠르게 나타나는 것으로부터 설명될 수 있다. 첫 번째 피크는 타이어를 구성하고 있는 polyester 소재의 wire와 첨가제에 의하여 형성되며 두 번째 피크는 SBR의 분해에 의하여 형성된 피크로 해석된다. 이러한 이유로 실제 타이어에 포함되어 있는 SBR의 절대 치는 상당히 감소된 경우이지만 기타 물질들과의 비교에 있어서는 작게 나타난 것이다. Fig. 3은 가열속도가 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 SBR과 타이어의 TGA 곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 SBR의 경우 500°C 이상에서 거의 100% 분해가 일어나는 반면 타이어의 경우 대략 63% 분해만 일어남을 알 수 있다. 이는 타이어의 구성 성분 중 카본 블랙과 같은 고형 잔류물이 분해되지 않기 때문이다.

본 연구에서는 각 시료에 대해 가열속도에 따른

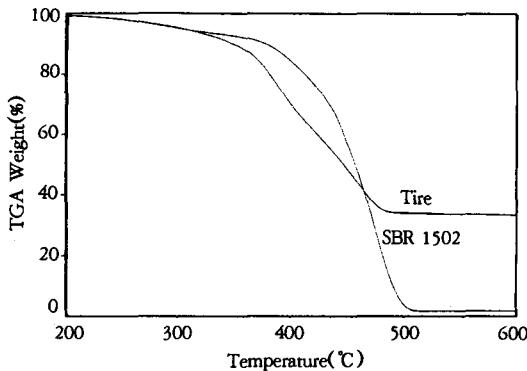


Fig. 3. Typical TG curves for SBR and tire heated under nitrogen atmosphere at 20°C/min heating rate.

TG 데이터를 이용하여 SBR과 타이어의 열분해의 속도론적 연구를 수행하였다. TGA를 이용한 고분자 물질의 열분해에 의한 속도론적 연구는 온도변화에 의한 시료의 무게 변화를 관찰함으로써 속도상수를 쉽게 구할 수 있을 뿐만 아니라 물질의 특성파악 외에도 가열에 수반되는 여러 현상을 이해하기 위한 수단으로써 널리 이용되어 왔다. TGA 데이터는 Kissinger, Friedman, Ozawa 등이 제시한 방법으로 해석되었으며, 각 시료들의 활성화 에너지, 반도계수, 반응차수 등을 비교하였다.

1. 활성화 에너지

Kissinger 방법에 의한 속도론적 해석을 하기 위해서는 가열속도가 5, 10, 15, 20°C/min일 때 각각 무게감량이 최대가 되는 온도를 알아야 한다. TGA 곡선으로부터 무게감량이 온도 증가에 따라 차차 증가하다가 어느 한 온도를 정점으로 감소하는 것을 알 수 있다. 이를 다시 DTG 곡선에서 살펴보면 곡선의 최대값에서 발생함을 알 수 있는데, 이는 무게감량의 이차 미분값이 $\frac{d^2x}{dt^2} = 0$ 일 때 분해반응 속도가 최대임을 알 수 있고, 이로부터 최대 전화율을 나타내는 온도 T_m 을 결정할 수 있다. 위와 같은 방법으로 얻어진 B 와 T_m 을 통해 $\ln \frac{B}{T_m^2}$ 와 $\frac{1}{T_m}$ 의 관계를 Fig. 4에

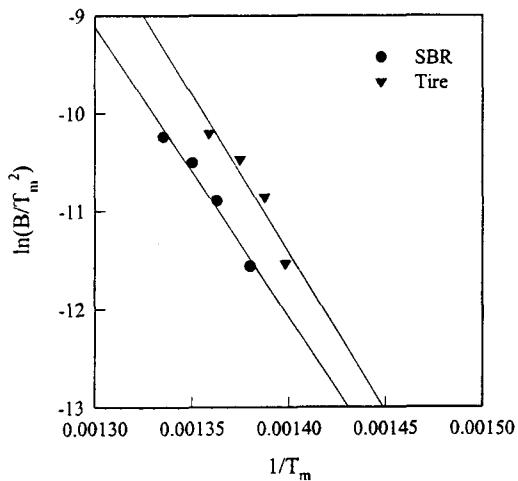


Fig. 4. Kissinger plots of SBR and tire degraded under nitrogen with heating rates.

도시하였으며 최소자승법으로 선형화하여 얻어진 기울기 $-\frac{E}{R}$ 로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다. Kissinger 법으로 구한 활성화 에너지는 타이어가 267.88kJ/mol, SBR이 246.43kJ/mol로 나타났다. Fig. 4에서 직선의 경사가 급할수록 활성화 에너지가 크게 나타나는데, 타이어의 경우 주성분이 SBR이므로 SBR과 비슷한 경향을 나타내고 있으나 SBR보다는 약간 큰 값을 지님을 알 수 있다. 타이어의 경우 앞서 기술한 것처럼 일정량 이상의 고형 잔류물이 존재함으로 대략 65~70% 정도만 분해가 일어난다.

Friedman 방법은 서로 다른 가열속도에서 중량감소 곡선으로부터 주어진 전화율에 대하여 분해 반응 속도를 비교하는데 근거하며, 고정된 전화율에서 TGA곡선으로부터 분해온도를 얻고, DTG곡선으로부터는 얻어진 온도에서의 분해반응 속도를 구할 수 있다. 이로부터 T 와 $\frac{dx}{dt}$ 를 통해 $\frac{1}{T}$ 과 $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$ 의 관계를 Fig. 5에 도시하였으며 최소자승법으로 선형화하여 얻어진 기울기 $-\frac{E}{R}$ 로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다. Fig. 5는 SBR과 타이어에 대한 Friedman 방법의 전형적인 plot을 보여주고 있는데 각

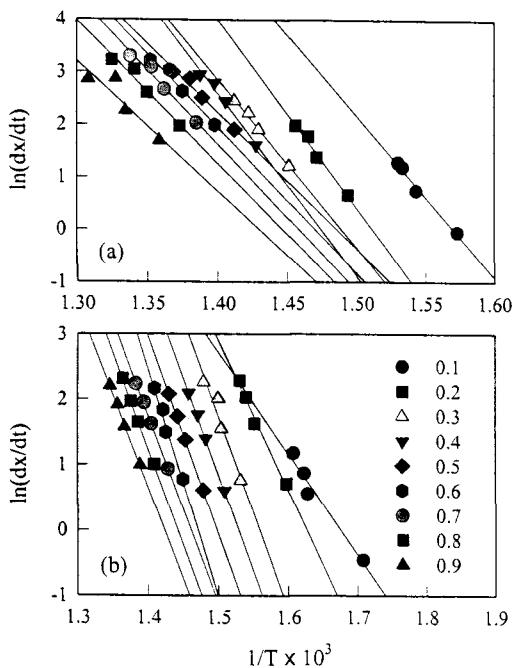


Fig. 5. Friedman plots of SBR(a) and tire(b) degraded under nitrogen with heating rates.

직선들이 성긴 영역과 촘촘한 영역으로 구별될 수 있다. $\frac{1}{T}$ 이 작은 영역 즉, 온도가 높은 영역에서는 직선이 촘촘하게 나타나는데 이를 통해 SBR의 분해가 고온에서 급속하게 진행되며, $\frac{1}{T}$ 이 큰 영역, 즉 온도가 낮은 영역에서는 반대로 분해가 서서히 진행됨을 확인할 수 있다. 타이어의 경우에 Kissinger 방법과 마찬가지로 SBR과 비슷한 경향을 가짐을 알 수 있었으며 Friedman 방법에 의하여 얻어진 평균 활성화 에너지의 크기는 타이어가 229.94kJ/mol, SBR이 247.53kJ/mol이다.

적분법의 일종인 Ozawa 방법은 TGA곡선으로부터 직접 활성화 에너지를 결정할 수 있는 간단한 방법이며, 빈도계수 및 활성화 에너지가 온도에 대하여 독립적이고, 빈도계수와 활성화 에너지가 전화율에 대하여 독립적이라고 가정하고 있다. 이 방법은 적분할 때 근사식의 차이로 구분할 수 있는데 여기서는 Doyle의

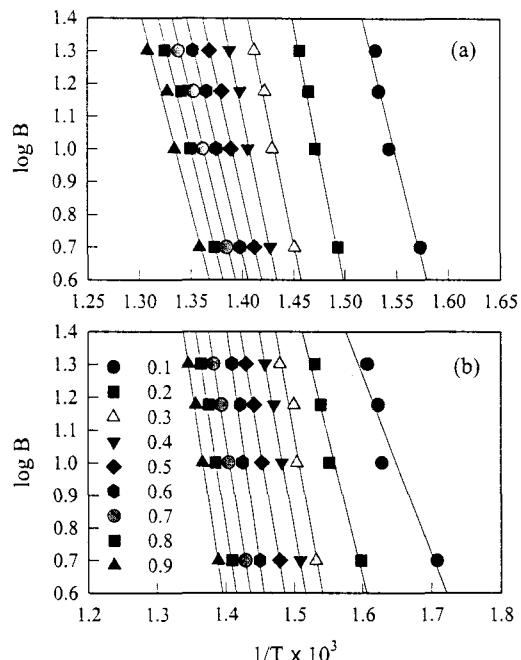


Fig. 6. Ozawa plots of SBR(a) and tire(b) degraded under nitrogen with heating rates.

제시한 근사식을 사용하였다. 가열속도가 증가함에 따라 고정된 전화율에서 결정되는 온도는 동일하게 증가하는 경향을 보이는데 전환온도와 가열속도의 대수 사이의 관계를 도시하면 직선을 얻을 수 있다. Fig. 6은 Ozawa 방법의 전형적인 plot을 보이고 있으며 직선의 기울기로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다. 타이어의 경우에는 전화율이 증가할수록 활성화 에너지가 증가하는 반면에 SBR은 작은 전화율에서 활성화 에너지가 큰 값을 나타내다가 감소하는 경향을 보인다. 전반적으로 Friedman 방법의 결과에서 보여준 활성화 에너지와 비교하면 매우 유사한 경향을 보이는 것을 알 수 있는데 이는 Friedman이 미분법을 이용하였고 Ozawa는 Doyle의 근사식을 이용하여 적분형태로 식을 변형한 점에서 유사한 값을 갖는다. Ozawa 방법에 의하여 얻어진 활성화 에너지의 크기는 타이어가 SBR보다 약 40kJ/mol 작은 값을 가지며 타이어의 평균 활성화 에너지는 215.76kJ/mol이었고, 이 또한 Friedman 방법에 의해 얻어진 결과와 유사한

Table 1. The Activation Energy Determined by Kissinger, Friedman, and Ozawa Methods

Method	Fractional loss	SBR (kJ/mol)	Tire (kJ/mol)
Kissinger		246.43	267.88
	0.1	257.03	128.89
	0.2	299.21	190.75
	0.3	267.67	246.17
	0.4	290.34	245.94
	0.5	217.52	252.21
	0.6	232.29	289.55
	0.7	233.07	239.05
	0.8	225.49	243.15
	0.9	205.19	233.78
Friedman	Average	247.53	229.94
	0.1	236.03	100.17
	0.2	293.61	155.27
	0.3	283.20	214.25
	0.4	280.76	218.52
	0.5	256.51	228.14
	0.6	245.53	275.04
	0.7	239.74	243.17
	0.8	233.71	250.13
	0.9	224.09	257.19
Ozawa	Average	254.80	215.76

경향을 가짐을 확인할 수 있다. 각각의 방법으로 구한 활성화 에너지의 값을 Table 1에 정리하였다.

2. 빈도계수와 반응차수

Kissinger 방법에 의한 반응차수는 shape index, S로부터 구할 수 있으며 다음 식 (13)으로 정의된다.

$$S = \left| \frac{(d^2x/dt^2)_1}{(d^2x/dt^2)_2} \right| \quad (13)$$

여기서 밀첨자 1과 2는 각각 TGA 곡선의 삼차미분값이 $\frac{d^3x}{dt^3}=0$ 할 때의 이차미분값을 가리키며 반응 차수와는 다음과 같은 관계가 있다.

$$S = 0.63n^2$$

(14)

반응차수를 계산한 결과 SBR의 반응차수는 0.699이고 타이어의 경우 반응차수가 3.474로 SBR에 비해 높게 나타났는데 이로부터 타이어의 열분해가 SBR의 열분해에 비해 상당히 복잡한 분해 메커니즘을 갖는 것으로 사료된다.

Friedman 방법을 이용하여 빈도계수와 반응차수를 구하는 방법은 분해속도가 1일 때의 온도 T_1 을 선정하면, 대수를 취한 속도항이 소거된다. TGA곡선으로부터 전화율을 선정된 온도에서 구하여 $\frac{E}{RT_1}$ 와 $\ln(1-x)$ 의 관계를 도시하면 직선의 기울기로부터 반응차수를 얻을 수 있고 그 직선을 외삽하면 y축상의 교점이 빈도계수가 된다. 반응차수는 평균적으로 SBR은 1.73, 타이어는 8.11로 나타났으며, 타이어의 경우 상당히 높은 반응차수를 보이는데 이는 Kissinger 방법과 마찬가지로 타이어의 구성 성분의 복잡함이 분해반응속도 메커니즘에 반영되는 것으로 사료된다. Ozawa 방법에서는 빈도계수를 y축상의 교점으로부터 구할 수 있으며 이상의 방법으로 구한 빈도계수와 반응차수를 Table 2에 정리하였다.

여러 수학적인 방법에 의해 열어진 반응차수와 활성화 에너지는 각 방법에 따라 차이가 있음을 확인할 수 있었으며, 속도론적 해석을 하기 위해서는 적합한 수학적 방법의 선택이 매우 중요하다고 할 수 있다. Kissinger 방법에 의한 활성화 에너지의 산출은 활성화 에너지를 쉽게 구할 수 있는 장점이 있으나 각 가열속도에서 DTG 곡선 상의 전화율이 최대값일 때의 데이터만을 이용하기 때문에 열분해 전체 공정의 활성화 에너지를 표현하는데는 부적합하며, 또한 반응차수의 산출이 도식적이고 가정과는 달리 반응 전반에 걸쳐 반응 차수가 변화할 때는 부적합하다는 단점을 가지고 있다. 그러나 Friedman 방법과 Ozawa 방법의 경우 가열속도에 따른 TGA 곡선 상의 모든 데이터를 사용하기 때문에 열분해 전체 공정의 활성화 에너지를 표현할 수 있다. Table 1에서 보는 바와 같이

Table 2. The Frequency Factor and Reaction Order Determined by Kissinger, Friedman, and Ozawa Methods

Method		Frequency factor		Reaction order	
		SBR	Tire	SBR	Tire
Kissinger		1.77×10^{17}	1.37×10^{19}	0.70	3.47
Friedman	Heating rate (°C/min)	5	5.72×10^{19}	1.92×10^{20}	1.66
		10	5.99×10^{19}	9.81×10^{19}	1.74
		15	6.55×10^{19}	1.18×10^{20}	1.65
		20	6.52×10^{19}	1.03×10^{20}	1.88
Ozawa	Fract. loss	0.1	8.62×10^{18}	2.04×10^8	*
		0.2	3.48×10^{22}	2.21×10^{12}	
		0.3	1.13×10^{21}	4.41×10^{16}	
		0.4	3.11×10^{21}	4.97×10^{16}	
		0.5	2.62×10^{18}	1.25×10^{17}	
		0.6	2.53×10^{17}	2.43×10^{20}	
		0.7	6.36×10^{16}	4.24×10^{17}	
		0.8	1.59×10^{16}	7.63×10^{17}	
		0.9	2.11×10^{16}	1.37×10^{18}	

* First order reaction is assumed in Ozawa method.

Kissinger 방법으로 구한 활성화 에너지가 Friedman 과 Ozawa 방법으로 구한 활성화 에너지에 거의 균접 하지만 Kissinger 방법의 경우 $f(1-\alpha) = (1-\alpha)^n$ 의 조건에서만 활성화 에너지를 얻는 반면 Friedman과 Ozawa 방법은 이러한 가정없이 사용할 수 있기 때문에 TGA 곡선으로부터 신뢰할 만한 데이터를 제공하는 것으로 사료된다. 따라서 SBR과 타이어 열분해의 속도론적 해석에는 Friedman 방법과 Ozawa 방법이 더 유용할 것으로 사료된다.

3. 열분해 추출 수율 특성

SBR과 폐타이어를 사용하여 최종 온도를 변화시킬면서 수율의 변화를 측정하였다. 최종 온도 변화에 따른 생성물 수율변화를 Fig. 7에 나타내었는데 SBR의 경우 Fig. 7의 (a)에서와 같이 최종 온도가 300°C에서는 액상과 기상 생성물의 수율이 아주 적게 나타났는데 이는 SBR의 분해가 거의 이루어지지 않은 것으로 보이며, 최종온도가 400°C 이상에서는 char의 생

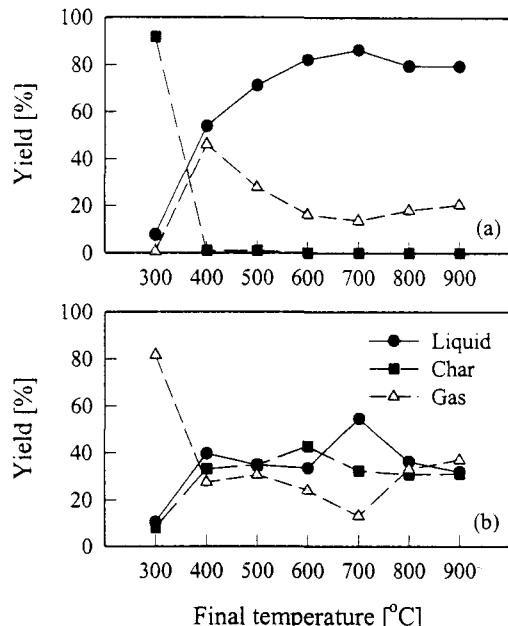


Fig. 7. Yield of oil products with final temperature at 20°C/min for SBR(a) and tire(b) pyrolysis.

성이 거의 없는 것으로 나타나는데 이로부터 최종 온도가 400°C 이상에서 SBR의 분해가 이루어짐을 알 수 있다. 또한 최종 분해 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 고온에서는 분해가 활발히 진행되어 액상 생성물의 수율이 감소하는 대신 기상 생성물의 수율이 높아지기 때문인 것으로 사료된다. 이로부터 타이어의 열분해에 있어서 액상 수율의 관점에서 최종온도에 따라 최적 조건이 존재함을 알 수 있다. 타이어 분해의 경우 Fig. 7의 (b)에서 보는 바와 같이 최종 온도가 300°C일 때 액상 생성물의 수율은 약 10% 정도로 아주 낮았으며 기상 생성물의 양이 많은 것으로 보아 응축에 의해 휘발 성분이 탄화된 것으로 사료된다. 최종 온도가 700°C 일 경우에 생성 오일의 수율은 55%로 가장 높게 나

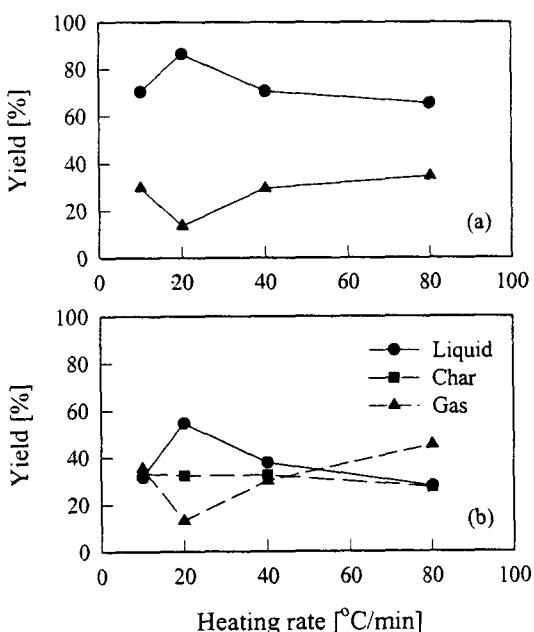


Fig. 8. Yield of oil products with heating rates at 700°C for SBR(a) and tire(b) pyrolysis.

타났다.

열분해 공정의 온도를 700°C로 고정하고 가열 속도에 따른 수율의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8의 (a)는 SBR의 수율 변화를 나타낸 그림으로 액체

생성물은 65~86%의 수율을 보였고 기체 생성물은 14~35% 정도의 수율을 나타내었으며 char의 생성은 거의 없었다. 특히, 가열 속도가 20°C/min일 때 액상 생성물의 수율은 86%로 최대값을 보인 반면 기상 생성물의 수율은 14%이었다. 타이어의 경우 Fig. 8의 (b)에서와 같이 char의 수율은 가열 속도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이기는 하지만 대략적으로 30% 정도로 일정하였으며 액상 생성물의 수율은 가열 속도가 20°C/min일 때 55%로 가장 높게 나타났다. 또한 기상 생성물의 수율은 13%로 가장 낮게 나타났다. 이로부터 타이어의 열분해 경우 액상 수율을 높이기 위해서는 최적의 가열 속도가 존재함을 알 수 있으며, 원료고무인 SBR의 분해에서도 이와 비슷한 경향을 보임을 확인할 수 있다. 일반적으로 가열속도가 증가하면 생성된 휘발분이 C₁~C₄의 탄소로 분해될 기회가 작아지기 때문에 오일의 수율이 증가하는 것으로 알려져 있으나, 가열 속도가 너무 빠르면 충분한 분해가 이루어지지 않기 때문에 오히려 오일의 수율은 증가하지 않는 것으로 나타났으며, 가열 속도에 따른 생성 오일의 수율의 변화는 20°C/min의 경우가 가장 높은 것으로 나타났다.

Fig. 9는 타이어의 열분해 공정에서 가열 속도가

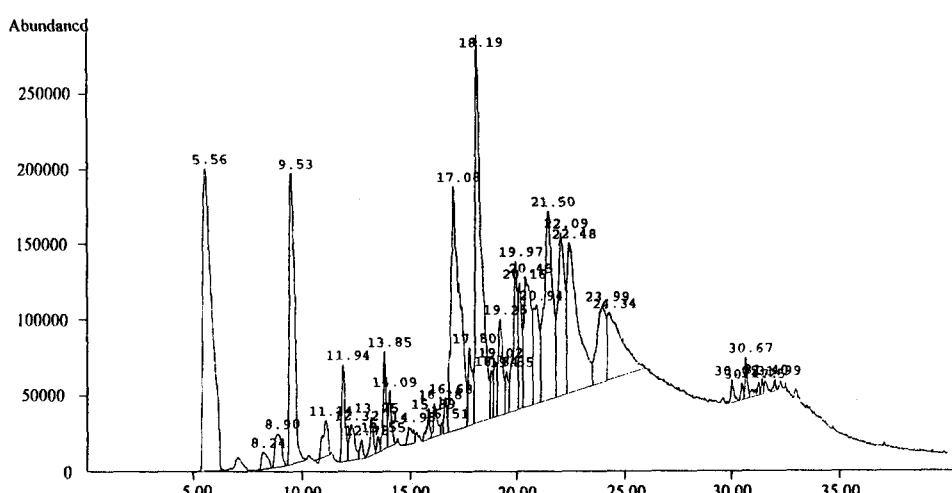


Fig. 9. Total ion chromatogram of tire pyrolytic products with 20°C/min up to 700°C.

Table 3. Composition of Pyrolytic Oil from Tire Analyzed by GC-MSD

Compound	MW	Heating rate(°C/min)			
		10	20	40	80
1 styrene	104	3.550	4.621	0.958	9.388
2 ethylbenzene	106	1.002	2.559		1.382
3 1H-indene	116	0.985	0.534	0.352	1.614
4 2-propenylbenzene	118	0.326	1.025	0.356	0.631
5 propylbenzene	120	1.532			1.541
6 1-methylene-1H-indene	128	5.834	8.163	13.775	
7 azulene	128	15.609	8.553	10.002	11.651
8 2-butyltetrahydro-furan	132	8.457	5.623	6.643	
9 (2-methyl-2-propenyl)benzene	132	0.985	1.205	0.813	
10 5,7-dimethyltetracyclo[3.3.0.0(2,4).0(3,6)]oct-7-ene	132	12.230	10.953	5.961	13.073
11 1-methylnaphthalene	142		5.190	4.999	5.137
12 2-methylnaphthalene	142	6.349	7.468	5.805	8.679
13 1,1-dimethyl-1H-indene	144	2.582		3.184	2.995
14 1-ethyl-3H-indene	144	6.953	3.332	7.187	3.762
15 cyclopentylbenzene	146	5.219	2.916	7.406	1.340
16 2-ethenylnaphthalene	154	2.649	1.326	4.166	4.839
17 1,1'-biphenyl	154	5.539	7.725	4.110	7.715
18 1,3-dimethylnaphthalene	156	2.526	4.295		2.397
19 3-cyclohexen-1-yl-benzene	158	5.553	10.493	8.804	8.961
20 cyclohexylbenzene	160	2.674	2.465	5.142	3.547
21 cis-5,6-diethenylcyclooctene	162	0.668	0.558	1.829	1.094
22 benzenepentanal	162	2.514	0.673	3.348	
23 (1-bromoethyl)-benzene	184	0.687	1.352	1.845	0.195
24 1,1'-(1,3-propanediyl)bis-benzene	196		1.126		0.795
25 5,6-dimethyl-bicyclo(8.2.2)tetradeca-5,10,12,13-tetraene	214		2.658		0.317

Table 4. Molecular Weight and Polydispersity of Pyrolytic Oil with Various Heating Rate

	10 °C/min	20 °C/min	40 °C/min	80 °C/min
M _n	1,707	770	757	785
M _w	3,180	1,249	1,337	1,405
Polydispersity	1.86	1.62	1.77	1.79

20°C/min이고 열분해 온도가 700°C일 때 액상 생성물에 대한 GC-MSD 분석결과를 total ion chromatogram으로 나타낸 것이다. 가열 속도에 따른 액상 생성물의 조성은 대부분 방향족 유기화합물이 많이 형성되는 것을 확인할 수 있었으며, 대략적으로 50가지의 유기화합물이 생성되는 것으로 나타났다. Table 3

에 가열속도에 따른 대표적인 생성물을 요약하여 나타내었다. 또한 타이어의 열분해시 가열 속도에 따른 액상 생성물의 분자량과 분산도 변화를 Table 4에 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 수평균 분자량과 무게평균 분자량이 4,000 이하의 값을 나타내었고, 분산도 역시 1.62~1.86 사이의 낮은 분산도를 갖음을 확인할 수 있었다.

V. 결 론

질소 분위기에서 가열속도에 따른 SBR과 타이어의 TGA 열분석과 열분해공정 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Kissinger, Friedman, Ozawa 방법에 의해 산출된 평균 활성화 에너지는 각각 SBR은 246.43, 247.53, 254.80kJ/mol이고, 타이어는 267.88, 230.00, 215.76kJ/mol이었으며, 반응차수는 Kissinger 방법과 Friedman 방법에 의해 계산되었는데 가열속도에 따라 차이가 있기는 하지만 평균적으로 SBR은 0.70, 1.73이었고 타이어는 3.47, 8.11을 나타내었다.

2. 타이어의 주 원료인 SBR과 타이어의 열분해 거동이 유사한 것으로 나타났으며, 반응차수에 있어 타이어가 상당히 높은 반응차수를 보이는데 이는 타이어의 구성 성분이 SBR에 비해 상당히 복잡하기 때문인 것으로 사료된다.

3. TGA를 이용한 SBR과 타이어 열분해의 속도론적 해석은 미분법인 Friedman 방법과 적분법인 Ozawa 방법이 유사한 경향을 나타내었으며, Friedman 방법과 Ozawa 방법이 TGA를 이용한 SBR과 타이어 열분해의 속도론적 해석에 있어 적합한 것으로 사료된다.

4. 열분해 공정을 이용하여 SBR과 타이어를 분해한 결과 최종 온도가 700°C이고 가열속도가 20°C/min일 때 SBR과 타이어의 액상 수율이 최대값을 보였고 이 때의 수율은 각각 86, 55%로 나타났다. 가열 속도에 따른 액상 생성물의 조성은 대부분 방향족 유기화합물이 많이 형성되는 것을 확인할 수 있었으며, 대략적으로 50가지의 유기화합물이 생성되는 것으로 나타났다. 또한 액상 생성물의 평균 분자량은 4,000 이하의 값을 나타내었고, 분산도 역시 1.62~1.86 사이의 낮은 분산도를 갖음을 확인할 수 있었다.

감 사

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 신진연구인력 연구장려금 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- 환경부, “환경백서”, 499 (1998).
- D. C. Kim, D. H. Shin, and H. Y. Jung, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 4, 12 (1995).
- K. H. Kim, J. K. Roh, and K. O. Yoo, *Wastes Engineering Society*, 13, 329 (1996).
- P. T. Williams, S. Besler, and D. T. Taylor, *J. of Inst. of Energy*, 68, 11 (1995).
- A. A. Merchant and M. A. Petrich, *AIChE*, 39 (8), 1370 (1993).
- Y. Dote, T. Hayashi, A. Suzuki, and T. Ogi, *Fuel*, 69, 1505 (1990).
- 김동찬, 신대현, 정수현, 자원 리싸이클링, 4(4), 12 (1995).
- P. Carniti, P. L. Beltrame, M. Armada, A. Gervasini, and G. Audisio, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1624 (1991).
- J. D. Cooney, M. Day, and D. M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 2887 (1983).
- P. T. Williams and S. Besler, *Fuel*, 74(9), 1277 (1995).
- P. T. Williams, S. Besler, and D. T. Taylor, *Fuel*, 69, 1474 (1990).
- S. D. Kim, *KJChE*, 13(6), 559 (1996).
- 김영성, 화학공학, 30(2), 133 (1992).
- Kissinger, H. E., *Anal. Chem.*, 29(11), 1702 (1957).
- Friedman, H. L., *J. Polym. Sci. Part C*, 6, 183 (1963).
- Ozawa, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 38, 1881 (1965).
- Doyle, C. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 6, 639 (1962).