

## 아임계와 초임계유체로써 페타이어 분해와 추출에 미치는 용매의 영향

강 원 석 · 나 대 엽 · 김 인 실 · 한 성 범\* · 박 판 옥†  
부산대학교 공과대학 화학공학과, \*동의대학교 공과대학 화학공학과  
(1999년 6월 8일 접수)

### Effect of Solvents as Subcritical and Supercritical Fluid on Decomposition and Extraction of Used Automotive Tire

W. S. Kang, D. Y. Na, I. S. Kim, S. B. Han\*, and P. W. Park†  
Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea  
\*Department of Chemical Engineering, Dong Eui University, Pusan, Korea  
(Received June 8, 1999)

요 약 : 페타이어에서 보강실과 고무로 배합된 부분(side wall)을 아임계와 초임계 상태의 세가지 용매, 물, 28% 암모니아수, 암모니아를 사용하여 용매의 분해와 추출능을 비교하였다. 6mm 입방체로 만든 페타이어의 초임계물에 의한 분해와 추출속도는 140 kJ/mol의 활성화에너지를 갖는 1차속도식을 잘 만족하였다. 초임계상태에서 28% 암모니아용액은 압력이 감소할수록 초기추출에서 초임계물보다 추출능이 높게 나타났다. 이 현상은 초임계물에 용해되어 있는 암모니아의 영향때문이라고 추측된다.

ABSTRACT : Side wall samples from a used automotive tire were subjected to subcritical and supercritical decomposition and extraction with three solvents, water, 28% ammonia solution and ammonia. For 6mm cube samples the rate of supercritical extraction with water followed a first-order kinetics with an activation energy of 140 kJ/mol. Solvent power of 28% ammonia solution at supercritical condition was found to be higher than supercritical water at initial extraction as pressure decreased. These phenomena were considered to be an effect of ammonia involved in water.

Keywords : used automotive tire, subcritical fluid, supercritical fluid, decomposition, extraction.

#### I. 서 론

최근에 국내외적으로 폐기물 처리문제가 시급한 문

제로 부상하였고, 도시 및 산업체 폐기물도 급격히 증가하고 있으나, 대부분의 폐기물은 초보적인 위탁처리나 매립에 의존하여 처리되고 있는 현실이다. 국내에는 현재 한국타이어를 비롯한 5개 업체에서 타이어를 제조 판매하고 있으며 13개 업체에서 타이어를 수입

†대표저자(e-mail : pwpark@hyowon.pusan.ac.kr)

판매하고 있다. 최근 급증하는 자동차의 수요와 밀접한 관계가 있는 페타이어의 발생량은 1997년도에 약 1,700만개이고 재활용량은 약 1,000만개로써 재활용률이 대략 60% 정도이다.<sup>1</sup>

우리나라 페타이어 재활용 방법 가운데 현재 많이 쓰이고 있는 것은 군부대 진지구축용, 고무재생, 밧줄 등의 가공이용법이다. 그러나 이러한 수요한계기간이 얼마 남지 않은 현 시점에서 보다 근본적이고 장기적인 재활용 연구대책방안이 절실히 요구된다.

미국, 영국, 일본을 비롯한 외국의 경우는 소각장이나 시멘트공장에서 분쇄하여 분말로 만든 후, 이를 분말석탄과 혼합하여 보일러 연료로 개발, 현재 일부에서는 대체에너지로 이용하고 있으며 페타이어를 아스팔트 공사에 사용하는 토목재료로의 처리방법, 페타이어를 600-700°C 근처에서 열분해시켜 카본블랙과 오일을 회수하는 열분해법 등이 있다.<sup>2-4</sup> 최근 상용화되고 있는 열분해법은 경제성있는 부산물의 회수라는 큰 장점이 있음에도 불구하고 기술적으로나 경제적인 관점에서 논쟁의 대상이 되고있다.<sup>5</sup>

식품가공산업에서 보편화된 초임계추출은 낮은 등급의 석탄 또는 석탄의 액화에서의 오일회수, 폐기물 중의 유기물질의 분해, 페타이어의 추출분야 등에 최근 들어 관심을 끌고 있으며 다양한 연구가 진행되고 있다. 초임계 유체의 성질은 액체와 기체의 중간에 있어 특이한 성질을 가진다고 할 수 있다. 밀도와 용해력은 액체의 성질과 유사하고, 압축계수와 전달현상은 기체의 성질에 가깝다. 그리고 이런 성질변화는 온도와 압력의 조절로 쉽게 변화시킬 수 있다. Thomas등<sup>6</sup>은 초임계물을 이용하여 폐놀의 산화반응에 대한 속도론 등을 연구하였으며 다양한 온도, 압력조건에서 폐놀, 산소 및 물의 농도에 대한 반응차수와 반응속도상수를 결정하였다. Funazukuri등<sup>7</sup>은 초임계상태의 여러 용매를 사용하여 페타이어의 undertread부분에서 카본블랙과 오일을 분리하였으며 펜탄과 물이 초임계 상태에서 좋은 추출능을 가진다는 것을 보고하였다. 초임계 유체에 대한 가장 관심있는 영역은  $0.9 < T_r/T_c$

$/T_c < 1.2$ 와  $1.0 < P_r/P_c < 3.0$ 의 임계점 근처이다. 이 영역에서 온도와 압력의 미소 변화는 밀도에 있어 큰 변화를 일으킨다.<sup>8</sup>

본 연구에서는 아임계와 초임계 유체로서 후보용매를 선정하여 페타이어 추출시간에 대한 용매능을 조사하였다. 초임계상태에서 산화특성이 높은 물과 상온, 상압에서 고무의 분해능이 있는 암모니아와 28% 암모니아 용액을 밀도변화가 큰 영역의 여러 온도와 압력조건에서 시간에 대한 무게손실로서 페타이어 분해와 추출에 미치는 용매의 영향을 비교하였다.

## II. 실험

### 1. 시료 및 시약

시료로 사용한 페타이어는 H사의 페타이어 부분 중 보강실과 고무로 배합된 부분(side wall)을 똑같은 크기의 6mm 입방체로 잘라서 사용하였다. 시료의 조성은 천연고무 29.37%, 합성고무(SBR) 35.89%, carbon black 29.4%, zinc oxide 1.9%, sulfur 1.1%, 기타 0.7%로 구성되어 있다. 본 실험에 사용한 시료의 원소조성비는 Table 1과 같다.

초임계 추출에 사용한 용매로서 초임계상태에서 산화특성이 높다고 알려진 물은 증류수를 사용하였고, 상온에서 고무의 분해능이 좋은 액화암모니아는 순도 99.8%의 공업용 액화가스를 다른 처리 없이 사용하였으며 암모니아용액은 28% 일급시약[Showa Chemical Inc.]을 사용하였다. 오일의 회수를 위한 세척

Table 1. Proximate and Ultimate Analysis of Tire Sidewall Rubber

Ultimate analysis(wt%)		Proximate analysis(wt%)	
C	84.94	Volatiles	65.26
H	7.37	Fixed carbon	31.24
N	0.37	Ash	2.76
S	1.26	Moisture	0.74
O	3.3		
Ash	2.76		

용 Tetrahydrofuran(THF)은 특급시약[Katayama Chemical Inc.]을 사용하였다.

### 2. 실험방법

일정규격[6mm×6mm×6mm]의 페타이어 시료 일정량을 300mesh 스테인레스 망사를 이용하여 내용적 0.3리터의 고압반응부(Autoclave vessel)내의 임펠러(impeller) 밑에 장착하였다. 고압부 뚜껑을 6각 너트로 고정된 후 50℃의 열을 가한 상태에서 진공펌프를 사용하여 1시간 동안 흡착된 수분과 공기를 완전히 제거하였다. 선정된 용매를 ISCO사의 주사기형 펌프(syringe pump, seal type : 260D)를 사용하여 예비실험에서 얻은 상평형 자료를 토대로 투입한 후 고압반응기 내의 온도를 원하는 상태까지 승온하였다. 승온속도는 1시간 내에 원하는 온도(plateau temperature)가 되도록 온도프로그램을 설정하였다. 원하는 실험압력과 편의를 다시 주사기형펌프를 사용하여 조절하였다. 설정된 추출시간에서 실험을 멈춘 후에 고압반응기의 온도를 순환냉각수를 이용하여 상온까지 급냉시켰다.

고압반응기 뚜껑을 열고 Tetrahydrofuran(THF) 0.2리터를 넣은 후에 30분 동안 교반하여 잔여고형분과 반응기, 임펠러등에 묻어있는 오일을 THF에 완전히 용해시켰다. 잔여 고형분은 Soxhlet에 넣어 잔여 고형분공극에 남아있는 오일을 최대한 추출한 다음 건조하여 잔여고형분의 무게를 측정하였으며 오일이 녹아있는 THF 혼합액은 감압증류하여 녹아있는 오일의 무게를 구하였다.

### 3. 분 석

오일이 완전히 제거된 잔여고형분은 BET로 비표면적을 구하였고 원소분석기를 이용하여 원소함량을 분석하여 잔여고형분내의 고무의 추출여부를 확인하였다. 추출된 오일은 GPC를 사용하여 용매와 추출시간 별에 따른 평균분자량의 변화를 확인하였으며 GC/MS를 사용하여 성분 분석을 하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 온도와 압력의 영향

Fig. 1은 압력 22.1MPa에서 초임계물의 온도별에 따른 페타이어의 잔여고형분율을 보여주고 있다. 만약 고체 중량의 감소비율이 1차라고 가정을 하면, 추출 속도식은 다음과 같다.

$$-\frac{dW}{dt} = k(W - W_{\infty}) \quad (1)$$

여기서  $W_{\infty}$ 는 추출이 완료되었을 때의 중량이고  $W$ 는 임의 시간에서 고체의 잔여량이며,  $k$ 는 총괄속도상수를 나타낸다.

식 (1)을 일정한 온도에서 적분을 하면 다음 식으로 되어진다.

$$\ln\left(\frac{W - W_{\infty}}{W_1 - W_{\infty}}\right) = -k(t - t_1) \quad (2)$$

여기서  $t_1$ 은 반응기의 온도가 원하는 실험온도(plateau temperature)에 도달할 때까지의 시간이고  $W_1$

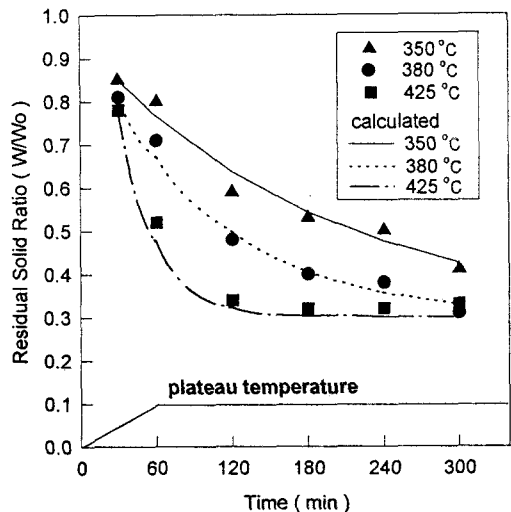


Fig. 1. Weight decrease of 6mm cube tire sample in supercritical extraction with water for temperature variation at 22.1MPa.

은 시간이  $t_1$ 일때의 고체중량이다. 추출이 완료되었을 때의 잔여고형분율( $W_\infty/W_0$ )은 22.1~28.7MPa 범위에서 압력에 거의 영향을 받지 않음을 Fig. 2로부터 알 수 있다. Fig. 1은 350~425°C 범위에서 측정된 잔여고형분율의 온도의존성을 보여주고 있다. 380°C에서 고형분의 중량은 5시간이 지난 후에 극한값에 도달함을 알 수 있고 425°C에서는 3시간이 지난 후 극한값에 도달했다. Table 1에 나타낸 잔여고형분의 극한값과 시료의 조성으로부터 추출이 완료되었을 때 잔류고체는 carbon black, zinc oxide, sulfur 뿐만 아니라 고무재료 자체에서 탄소화된 고체로 구성되어 있을 것으로 추측할 수 있다. 초임계추출에 대한 총괄속도상수  $k$ 는 Fig. 1의 실험결과와 식 (2)에서 계산하였다. 속도상수들은 Fig. 3에 나타낸바와 같이  $\ln k$ 에 대한  $1/T$ 로 점철하면 초임계추출의 속도상수들은 140 KJ/mol의 활성화에너지를 가지는 Arrhenius식으로 잘 표현된다. 그리고 Fig. 1에서의 연속선은 식 (2)에서 계산된 이론적인 선이며 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig. 4는 11.3MPa, 133~182°C의 온도범위에서

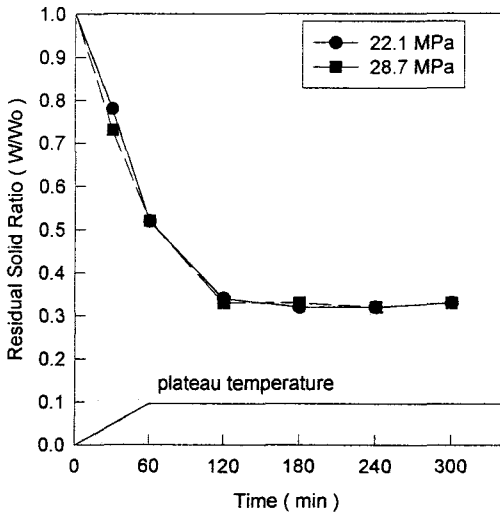


Fig. 2. Weight decrease of 6mm cube tire sample in supercritical extraction with water for pressure variation at 380°C.

초임계암모니아를 사용했을때 온도의존성을 보여주고 있다. 온도가 높을수록 용매의 추출능은 높아지지만 182°C에서조차도 완전한 추출이 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다. 이러한 것은 Funazukuri등<sup>7,9</sup>이 보고한 바와 같이 초임계추출의 선행조건인 열분해 온도가 되지 않아서 추출능이 떨어지는 것으로 생각된다.

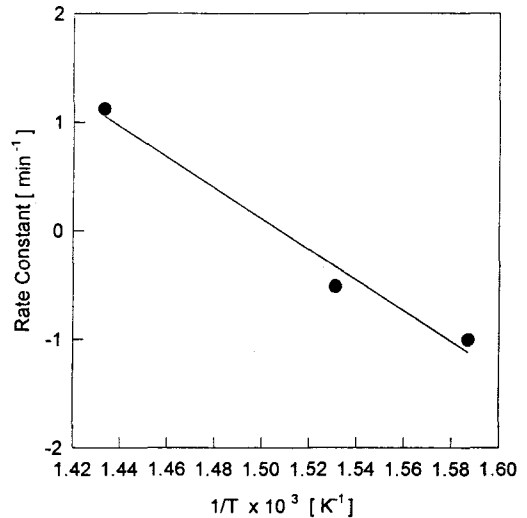


Fig. 3. Arrhenius plot of rate constant on supercritical extraction with water.

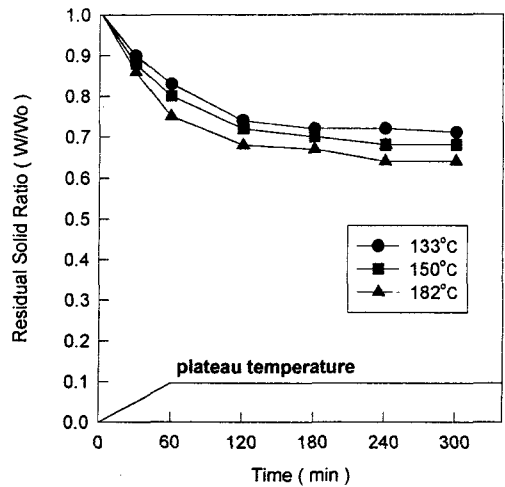


Fig. 4. Weight decrease of 6mm cube tire sample in supercritical extraction with water ammonia for temperature variation at 11.3MPa.

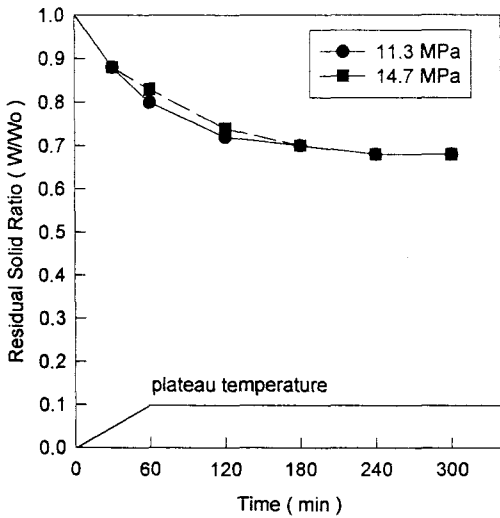


Fig. 5. Weight decrease of 6mm cube tire sample in supercritical extraction with ammonia for temperature variation at 150°C.

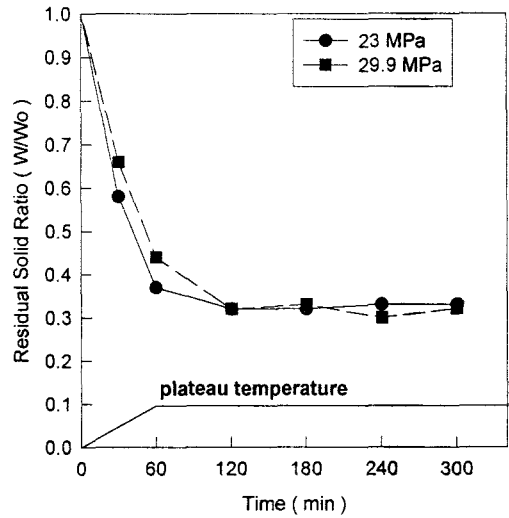


Fig. 7. Weight decrease of 6mm cube tire sample in supercritical extraction with 28% ammonia solution for pressure variation at 425°C.

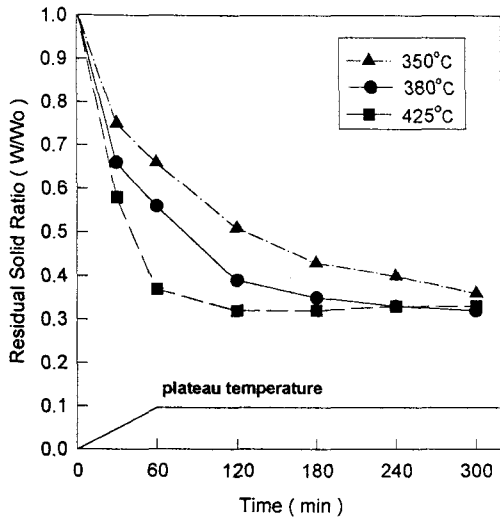


Fig. 6. Weight decrease of 6mm cube tire sample in supercritical extraction with 28% ammonia solution for temperature variation at 23MPa.

그러나 182°C의 낮은 온도에서도 40% 정도의 추출능을 보이므로 페타이어의 추출에 대한 가능성을 보여주고 있다. Fig. 5는 150°C, 11.3~14.7MPa의 압력 범위에서 초임계암모니아의 압력의존성을 나타내고

있다. 초기추출에서 압력이 낮을 때 추출능이 다소 높다는 것을 알 수 있으나 시간의 경과에 따라 압력의존성이 없음을 보여주고 있다. Fig. 6은 23MPa, 350~425°C의 온도범위에서 28% 암모니아용액의 온도의존성을 보여주고 있다. 초기추출에서 온도변화에 다소 민감함을 보여주고 425°C일 경우 2시간에서 거의 추출이 완료되어 진다.

Fig. 7은 425°C, 23~29.9MPa의 압력범위에서 28% 암모니아용액의 압력의존성을 보여주고 있다. 23MPa에서 추출능이 29.9MPa보다 증가되었으나 2시간 이후부터의 고형분의 비는 압력에 의해서 거의 영향을 받지 않는다. 이 현상은 Fig. 5에 나타난 바와 같이 초임계암모니아의 특성이 작용한 것으로 보여진다.

## 2. 용매의 영향

물의 임계온도와 임계압력은 374.3°C, 22.05MPa이고 순수암모니아의 임계온도와 임계압력은 132.6°C, 11.28MPa이다. 28% 암모니아 용액은 약 30mol% 로써 물-암모니아계의 임계점근처에서 상평형에 관한

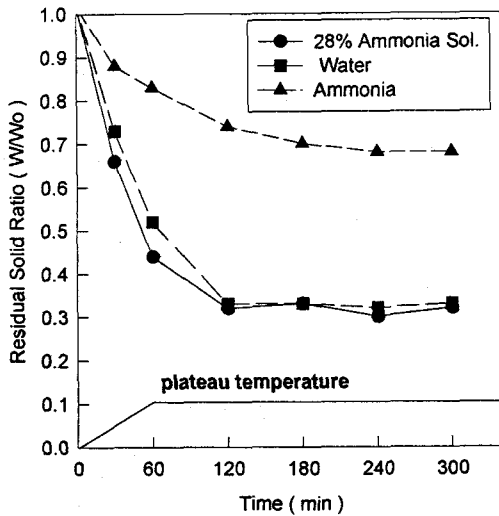


Fig. 8. Weight decrease of 6mm cube tire sample in supercritical extraction with water, 28% ammonia solution and ammonia at the same reduced condition ( $T_r=1.07$ ,  $P_r=1.3$ ).

연구를 한 Rizvi 등<sup>10</sup>의 연구자료에 의하면 28% 암모니아 용액의 임계온도와 임계압력은 344°C, 23MPa이다. Fig. 8은 환산온도  $T_r=1.07$ , 환산압력  $P_r=1.3$ 에서 시간별에 따른 페타이어의 잔여고형분율을 보여주고 있다. 물과 28% 암모니아용액은 초기추출속도에서 28% 암모니아용액이 다소 높게 나타나지만 거의 유사하다고 볼 수 있다. 그러나 암모니아는 5시간의 추출에서도 페타이어의 추출에 거의 영향을 미치지 못했다. 질소, 톨루엔, 물, 펜탄을 사용하여 페타이어에 대한 초임계추출에 관한 Funazukuri 등<sup>7,9</sup>의 연구 결과에서도 페타이어에 대한 초임계물의 산화특성이 높은 것을 보였다. Fig. 9는 환산온도  $T_r=1.07$ , 환산압력  $P_r=1$ 에서 용매의 시간별에 따른 페타이어의 잔여고형분율을 나타내고 있다. 그래프의 형태는 Fig. 8과 유사하지만 초기추출속도 뿐만 아니라 5시간의 추출시간에서도 28% 암모니아용액이 물보다 추출속도가 높다는 것을 알 수 있다. 이러한 것은 초임계물의 산화특성<sup>11</sup>과 암모니아 자체의 고분자분해특성의 결합에 의한 것으로 생각할 수 있고,<sup>12</sup> 환산압력이 낮을수

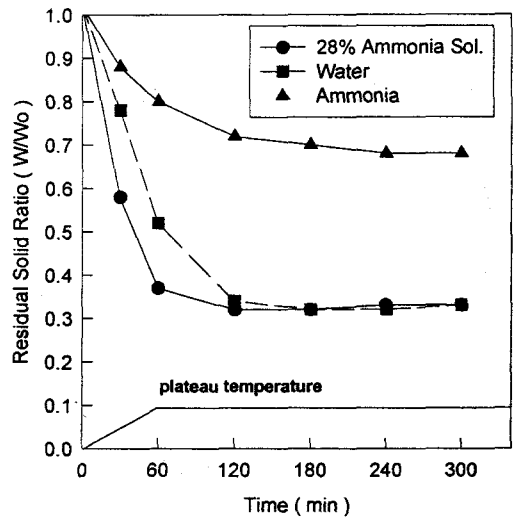


Fig. 9. Weight decrease of 6mm cube tire sample in supercritical extraction with water, 28% ammonia solution and ammonia at the same reduced condition ( $T_r=1.07$ ,  $P_r=1$ ).

록 물의 산화특성에 암모니아의 분해특성이 작용하는 것으로 판단되며 온도변화에 따른 순수암모니아 자체의 고분자의 분해특성에 대해 지속적인 연구가 필요하다고 사료된다. 세 가지 용매의 영향에서 같은 환산압력과 환산온도에서 추출능은 암모니아, 물, 28% 암모니아용액 순으로 증가하였다.

### 3. 기기 분석

초임계물을 사용한 온도 425°C, 압력 22.1MPa 조건에서 5시간 추출한 후의 잔여고형분의 비표면적은 80m<sup>2</sup>/g이며 암모니아와 28% 암모니아용액에서도 유사한 값을 보였다. 따라서 비표면적이 너무 작으므로 활성탄의 용도로 사용할 경우 잔여고형분의 활성화공정이 필요하다. GPC 분석결과 중량평균분자량은 초임계물의 경우 22.1MPa, 425°C, 추출시간 3시간에서 394이며 5시간추출에서는 389로 나타났다. 이러한 것은 추출된 오일을 다시 초임계암모니아가 분해하는 것으로 생각되며 Funazukuri 등<sup>9</sup>의 결과와 같은 경향을 보였다. Table 2는 각 용매의 5시간 추출에서

Table 2. Chemical Analysis of Residual Soild and Oil Extracted

Extraction conditions	Water	Ammonia	Ammonia
Solvent	28%	solution	
Plateau temperature °C	380	380	182
Pressure, MPa	22.1	23	11.3
Extraction Time	5	5	5
Oil extracted			
Yield(wt%) <sup>a</sup>	36.3	30.4	17.7
C. wt% <sup>b</sup>	85.6	85.64	85.3
H. wt% <sup>b</sup>	10.0	12.36	12.2
S. wt% <sup>b</sup>	1.60	1.64	0.62
Atomic H/C	0.12	0.14	0.14
Solid residue			
Yield(wt%) <sup>c</sup>	34.1	34	66.2
C. wt% <sup>d</sup>	93.55	90.43	84.3
H. wt% <sup>d</sup>	2.31	1.43	6.94
S. wt% <sup>d</sup>	1.58	1.94	1.63
Atomic H/C	0.024	0.016	0.082
Balance			
Total mass wt%	70.4	64.4	83.9
C. wt%	74.1	66.85	83.48
H. wt%	59.94	57.85	91.64
S. wt%	88.86	91.92	94.35

Original sample : C=84.94; H=7.37; S=1.26; S=1.26;  
Atomic ratio(H/C)=0.087

<sup>a</sup>(mass of oil extracted)/W<sub>0</sub>×100

<sup>b</sup>(mass of element)/(mass of oil extracted)×100

<sup>c</sup>(mass of Solid residue)/W<sub>0</sub>×100

<sup>d</sup>(mass of element)/(mass of solid residue)×100

잔여고형분과 생성된 오일의 원소분석 결과이다. 잔여 고형분과 회수된 오일량은 28% 암모니아의 경우 64.4%였다. 이것은 Table 1의 원소조성에서 카본블랙 31.24%, ash 2.76%를 포함한 34%정도가 잔여고형분이며 volatiles 65.26%중에 물의 경우 36.3%만이 오일로 회수되었다. 실제로 THF 용제로 오일을 분석한 결과 벤젠, 펜탄 등 가벼운 탄화수소화합물이 오일 내에 포함되어 있었고 이러한 물질들은 오일회수과정 뿐만 아니라 진공도 0.0267MPa, 70°C의 감압증류 과정에서 거의 다 THF 용제와 함께 증발되어 회수

일의 무계감소가 일어난 것으로 추측된다. 총괄질량수지에서 황 성분의 회수율이 높은 것으로 보아 이러한 현상을 잘 나타내고 있다.

#### IV. 결 론

1. 초임계상태에서 같은 환산온도, 환산압력에서 페타이어추출에 대한 추출능은 암모니아, 초임계물, 28% 암모니아용액 순으로 증가하였다.
2. 초임계물의 추출속도는 140kJ/mol의 활성화에너지를 가지는 1차속도식을 잘 만족하였다.
3. 28% 암모니아용액은 T<sub>r</sub>=1.07에서 압력이 낮을수록 초기추출능이 높게 나타났다.
4. 아임계 및 초임계 암모니아 조건에서 페타이어의 분해와 추출에 미치는 최적조건(온도, 압력)을 구하는 실험이 진행되어야 할 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 1999-2000년도 부산대학교 기성희비의 연구비 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

※ 사용기호

T<sub>c</sub> : 임계온도

T<sub>r</sub> : 환산온도

P<sub>c</sub> : 임계압력

P<sub>r</sub> : 환산압력

W : 임의의 시간에서 잔여고형분 중량

W<sub>0</sub> : 원시료의 중량

W<sub>∞</sub> : 추출이 완료되었을 때 잔여고형분 중량

W<sub>t</sub> : t<sub>i</sub>에서의 잔여고형분 중량

t : 추출시간 (min)

t<sub>i</sub> : 반응기(vessel)의 온도가 원하는 실험온도에 도달할 때 시간(min)

## 참 고 문 헌

1. 환경부, “환경백서”, 499 (1998).
2. S. Ogasawara, M. Kuroda, N. Wakao, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 12, 2552 (1987).
3. A. C. Juan, R. Font, M. Antonio, *Energy & Fuels*, **10**, 134 (1996).
4. A. M. Mastral, R. Murillo, M. S. Callen, M. J. Perez-Surio, *Energy & Fuels*, **10**, 941 (1996).
5. S. D. Kim, “Pyrolysis of Scrap Tire Rubbers”, Ph.D. Thesis, University of Wisconsin-Madison (1995).
6. J. Thomas, T. J. Houser, L. Zhuangjie, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 11, 2456 (1987).
7. T. Funazukuri, T. Takanashi, N. Wakao, *J. Chem. Eng. of Japan*, **20**, 1, 23 (1987).
8. G. G. Hoyer, CHEMTECH, July, 440 (1985)
9. T. Funazukuri, T. Takanashi, N. Wakao, J. M. Smith, *J. Chem. Eng. Japan*, **18**, 455 (1985).
10. S. S. H. Rizvi, “Measurement and correlation of ammonia-water equilibrium data”, Ph.D. Thesis, University of Calgary, Alberta (1985).
11. H. Helen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 11, 2009 (1988).
12. D. F. Williams, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 11, 1769 (1981).