

## 열분해를 이용한 범용고무의 환경친화적 처리공정 해석

김 원 일 · 이 승 범 · 홍 인 권<sup>†</sup>

단국대학교 화학공학과

(2000년 8월 14일 접수)

### Analysis of Environmental Process for Commercial Rubbers using Thermal Degradation

Won-Il Kim, Seung-Bum Lee, and In-Kwon Hong<sup>†</sup>

Dept. of Chemical Engineering,

Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received August 14, 2000)

요 약 : 범용고무인 NR, IR, BR, SBR 1500, SBR 1700의 열분해 특성에 대한 속도론적 해석을 실험데이터를 이용하여 수행하였다. 열분석법을 사용하여 범용고무의 속도론적 해석을 수행하였으며, Kissinger 방법, Friedman 방법, Ozawa 방법에 의한 NR의 활성화 에너지는 각각 195.0, 198.3, 186.3 kJ/mol로 나타났다. SBR 1500의 활성화에너지는 각각 246.4, 247.5, 254.8 kJ/mol이었다. 열분해 공정의 생성물은 전반적으로 최종 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 가열 속도의 영향에 따른 오일의 수율 증감은 각 시료마다 차이를 보이고 있었다. SBR 1500의 열분해 후 회수된 오일의 수평균 분자량은 740-2486로 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 에너지 준위가 양호한 것으로 판단된다.

**ABSTRACT** : The experimental kinetics was analyzed for commercial rubbers such as NR, IR, BR, SBR 1500, and SBR 1700. Kinetic analysis for the commercial rubbers was performed using a thermogravimetric method, which the activation energies of NR obtained by Kissinger, Friedman, and Ozawa's method were 195.0, 198.3, and 186.3 kJ/mol, respectively, 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 increasing the final temperature. 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 pyrolytic oil of SBR 1500 was in the range of 740-2486. The calorific value of SBR 1500 was 39-40 kJ/g, and it might be a considerable energy potential although it was lower than the conventional fuel such as kerosene, diesel, light fuel, and heavy fuel.

*Keywords* : commercial rubber, pyrolysis, kinetics, activation energy, energy potential

---

<sup>†</sup> 대표저자(e-mail : khong@dankook.ac.kr)

## I. 서 론

고분자 폐기물은 큰 기계적 강도와 내화학적 특성을 가지므로 자연상태에서 쉽게 분해되지 않고, 매년 큰 폭으로 폐기물의 양이 증가되고 있는 실정이다. 따라서 고분자 폐기물로 인한 환경문제를 줄이고 그로부터 유효자원 회수에 대한 연구가 반드시 필요하다.<sup>1,2</sup> 이를 위하여 고분자 폐기물의 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 과정을 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)인 NR(natural rubber), IR(*cis*-polyisoprene), BR(butadiene rubber), SBR(styrene-butadiene rubber)의 열분해 공정에 앞서 열적 거동에 대한 속도론적 해석을 수행하여 kinetic parameter를 제시하고, 각 공정에서 생성된 오일의 특성을 측정하여 분해 생성경로에 대한 고찰과 연료로써의 가능성 등을 평가하였으며, 이와 같은 연구로부터 열분해과정의 공정 조건과 액상 생성물의 수율과

특성의 관계로부터 폐고무의 환경적 처리에 의한 유효 포텐셜 자원의 회수 모델을 제시하고자 하였다.

## II. 실험

본 연구에서 사용된 NR은 말레이시아산 NR을 사용하였으며, IR은 Aldrich사의 순도 99.9% 이상의 *cis*-polyisoprene을 선택하였다. 또한 BR과 SBR은 금호석유화학에서 제공된 시료를 사용하였으며, 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.

시료의 열분석은 TGA/DTG(SDT 2960, TA Instruments)로 측정하였으며, 고순도 질소를 100 ml/min의 일정한 유속으로 흘려서 반응기의 내부를 비활성 분위기로 유지시켰다. 시료는 3.0 mg을 사용하였으며, 일정한 크기의 정육면체 형태로 잘라서 사용하였다. 가열온도 범위는 30℃에서 700℃까지 상승시켰으며, 이때 가열속도는 5, 10, 15, 20℃/min로 각각 일정하게 유지하고 실험을 수행하였다.

열분해공정에서 반응기는 수평 관형 전기로를 사용하였으며, 외경이 2.54 cm이고 길이가 65 cm인 저압용 sus tube로 제작하였으며, 시료 3g을 정량하여 세라믹 sample boat에 적재하고, 시료의 산화를 방지하기 위하여 고순도 질소를 100 ml/min의 유량으로 흘려서 비활성 분위기를 유지시켰다. 반응기 내부의 온도는 시료의 윗부분에 열전대(thermocouple, K-type)를 이용하여 측정하였으며, 측정 온도의 오차를 최소화하기 위하여 열전대를 sample boat에 최대한 밀착시켜 측정하였다. 또한 온도제어는

PID제어기(HY-P100, Hanyoung Electronic)를 이용하여  $\pm 2^\circ\text{C}$  범위에서 제어하였다. 반응기와 액상 응축부의 연결 부분은 열선(heating tape)을 이용하여 최대 온도를  $400^\circ\text{C}$ 로 유지시켜 생성물의 응축을 방지하였고, 열분해시 생성되는 기체 생성물을 응축시키기 위하여 cooling trap과 cooling circulator를 사용하여  $0^\circ\text{C}$  이하로 유지시켰다. 최종온도와 가열속도에 따른 영향을 관찰하기 위하여  $400^\circ\text{C}$ 부터  $800^\circ\text{C}$ 까지  $100^\circ\text{C}$ 의 간격으로 최종온도를 증가시키면서 실험하였으며 가열속도는 10, 20, 40,  $80^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 선정하였다. 각 조건에서 최종온도에 도달한 후 2시간을 유지하여 반응을 종결시켰다. 액상 생성물의 수율은 반응이 완결된 후 응축부에 생성된 생성물을 얻어 실험계로 측정하였다. 열분해 공정에 대한 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다.

열분해 공정에 의해 생성된 오일은 이동상으로 tetrahydrofuran(HPLC grade)과 4개의 컬럼(Waters Styragel HR3, HR4, HR5E, HR1, Wa-

ters)이 직렬로 연결된 겔투과 크로마토그래피(GPC, Waters 410, Waters)를 이용하여 분자량을 측정하였다. 또한 생성 오일의 조성분석을 위해 기체크로마토그래피/질량분석기(GC/MS, HP 5890II/HP5972)를 이용하여 분석하였다. GC/MS 분석은  $50^\circ\text{C}$ 에서  $300^\circ\text{C}$ 까지  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하면서 분석하였으며, 검출기의 온도는  $280^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 시료의 주입량은  $2\ \mu\text{l}$ 로 하였으며, 컬럼은 길이 30m, 내경 0.25mm인 HP-5MS 컬럼을 사용하였다. 이동상으로 헬륨을 사용하였으며 column head pressure는 15psi, split ratio는 100:1로 하였다. 액상 생성물의 연료로의 사용 가능성을 알아보기 위해 calorimeter(AC-300, LECO)를 이용하여 발열량을 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 범용고무의 열적 거동

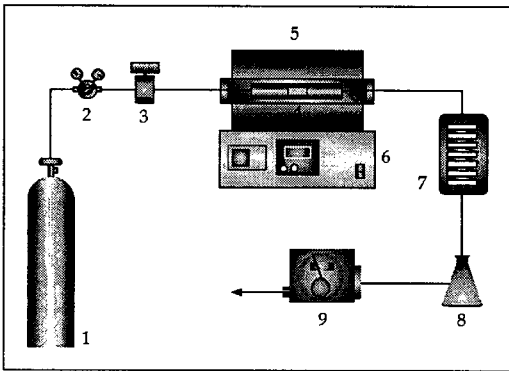
본 연구에서는 Kissinger,<sup>7</sup> Friedman,<sup>8</sup> Ozawa<sup>9</sup> 방법으로 범용고무의 열분해 거동을 해석하였으며, 이를 통해 시료별 열분해반응의 활성화에너지, 빈도계수, 반응차수 등을 얻었다. 일반적으로 고분자의 분해 반응속도는 반응물의 농도에 비례한다는 가정에서 출발한다.

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

여기서  $x$ 는 전환율[-],  $t$ 는 시간[min],  $k$ 는 속도상수[ $\text{min}^{-1}$ ]이다. 식(1)을 균일반응모델과 Arrhenius 온도의존식으로 정리하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

여기서,  $A$ 는 Frequency factor[ $\text{min}^{-1}$ ]이다. 대개의 속도론적 해석을 위해 제시되는 대부분의



- 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.

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

Method	Equation	X-axis	Y-axis
Kissinger	$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = \ln \left( \frac{AR}{E} \right) - \frac{E}{RT_m}$ $T_m : \text{Temperature at maximum conversion}$ $\beta : \text{Heating rate}$	$\frac{1}{T_m}$	$\ln \frac{\beta}{T_m^2}$
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	$\log F(x)$ $= \log \left( \frac{AE}{R} \right) - \log \beta - 2.315 - \frac{0.457E}{RT}$	$\frac{1}{T}$	$\log \beta$

방법들은 식(2)로부터 출발하여 다양한 가정을 통한 식의 변형으로 볼 수 있으며, Kissinger, Friedman, Ozawa 방법을 Table 1에 정리하였다.

### 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 상

대적으로 낮게 나타나 SBR보다 낮은 온도에서 분해가 일어나는 것으로 나타났다. Kissinger 방법으로 구한 활성화에너지를 Table 2에 정리하였다.

Friedman 방법은  $1/T$ 과  $\ln(dx/dt)$ 의 관계로부터 활성화에너지를 구할 수 있으며, 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 extender oil의 영향으로 사료된다.

Ozawa 방법은 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 경

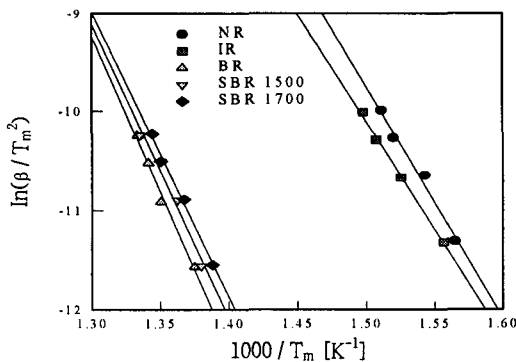


Fig. 2. Kissinger plots of commercial rubbers degraded in nitrogen with 5, 10, 15, 20°C/min.

Table 2. Activation Energy Determined using Various Analytical Methods

Method	Fractional Loss	NR [kJ/mol]	IR <sup>6</sup> [kJ/mol]	BR [kJ/mol]	SBR 1500 <sup>6</sup> [kJ/mol]	SBR 1700 <sup>6</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
	0.9	110.899	221.592	217.062	205.188	214.635
	Average	198.321	239.324	271.168	247.535	175.216
Ozawa	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
	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

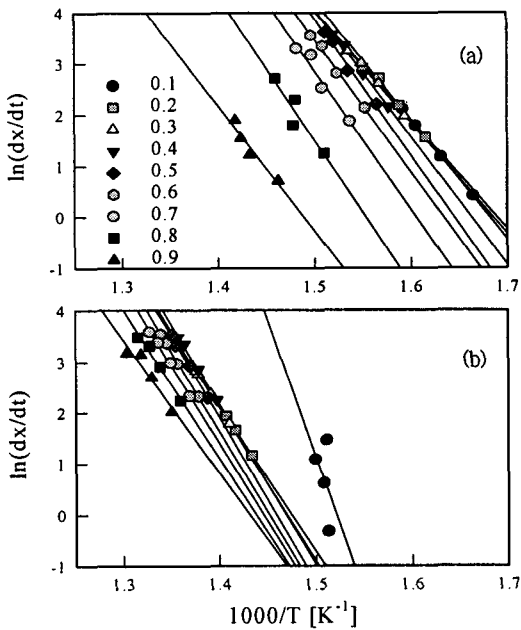


Fig. 3. Friedman plots of NR(a) and BR(b) degraded in nitrogen with 5, 10, 15, 20°C/min.

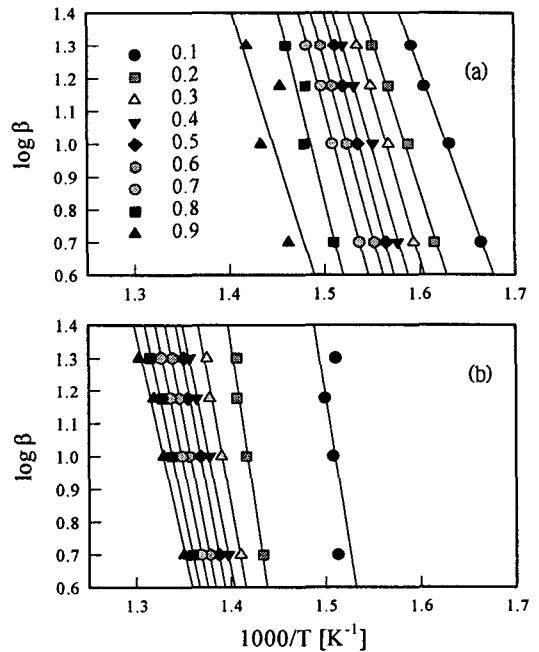


Fig. 4. Ozawa plots of NR(a) and BR(b) degraded in nitrogen with 5, 10, 15, 20°C/min.

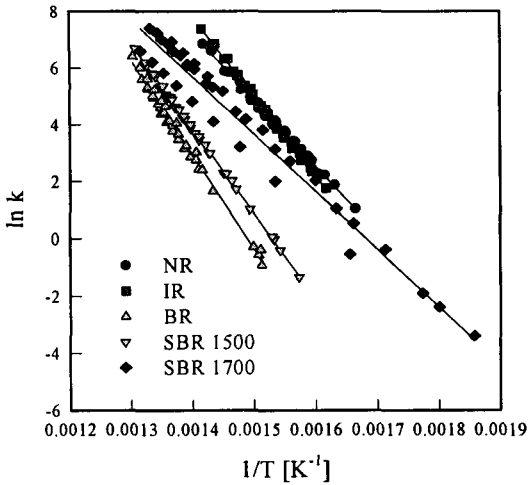


Fig. 5. Comparison of rate constants for commercial rubbers with Friedman method.

향을 보였다. 이는 Ozawa 방법이 Doyle의 근사식을 이용한 적분형태로 Friedman 결과의 정규화된 형태의 값을 제공하기 때문으로 사료된다. 또한 순수한 NR과 IR의 경우 활성화에너지의 변화가 작은 반면, 구성성분이 둘 이상이거나 첨가물이 있는 시료의 경우 변화의 폭이 상대적으로 큰 것으로 나타났다.

## 1.2 속도상수

Kissinger 방법은 반응차수에 대해 shape index( $S$ )를 정의하고 이로부터 도식적으로 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 결정하였으며, 결정된 속도상수는 Fig. 5에 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 extend-

er oil의 영향으로 거동이 불명확하게 나타나고 있다.

각 시료의 속도상수는 분해온도가 고려되어야 하는데 NR과 IR은 상대적으로 낮은 온도에서 분해가 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  $IR > NR$ 로,  $SBR\ 1700 > SBR\ 1500 > BR$ 의 순서로 나타났다. 이는 전환속도가 주쇄에 달린 가지의 정도에 따라, 또한 분해과정에서 생성되는 라디칼의 안정성에 따라 증가됨을 알 수 있으며, 이러한 경향은 Westerhout 등<sup>4</sup>의 보고와 동일한 결과를 나타내고 있다.

## 2. 열분해 생성물의 영향변수

### 2.1 공정변수에 따른 오일의 수율

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 비해

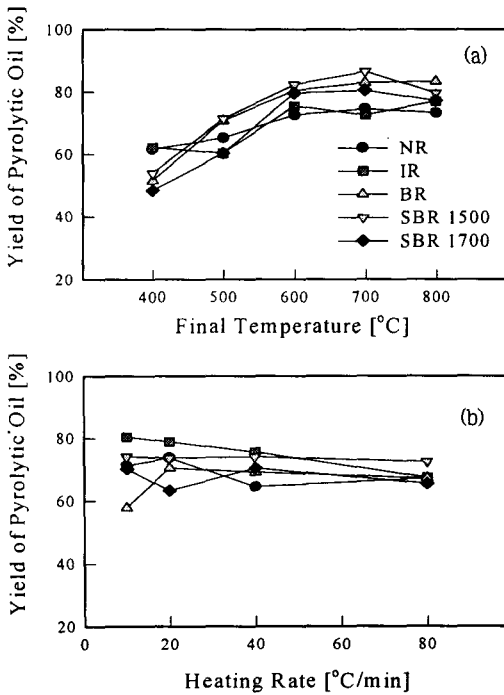


Fig. 6. Yield of pyrolytic oil with final temperature(a) and heating rate(b) in commercial rubber pyrolysis.

여 다소 낮으며, 이로인해 열분해 대상이 되는 시료의 분해온도가 낮은 경우는 분해온도를 높게 설정할 필요가 없을 것으로 사료된다.

열분해 온도를 700°C로 고정하고 가열 속도에 따른 액체 생성물의 수율 변화를 살펴보면, 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% 이내이므로 가열속도에 의한 영향이 최종온도에 의한 영향에 비하여 적은 것으로 나타났다. 또한 가열속도를 크게 하고 체류시간을 짧게 할 경우 액상 생성물의 형성을 촉진시키는데 그 이유는 높은 분자량의 화학종이 기체가 되기

Table 3. Composition of Pyrolytic Oil from SBR 1500 at 700°C

Compound	M <sub>w</sub>	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

전에 액체로 응축되기 때문으로 사료된다. 열분해공정에서 생성된 액체 생성물을 반응기내에서 빨리 제거하므로써 생성물의 2차 분해반응을 감소시킬 수 있어 액상 생성물의 수율을 증가시킬 수 있으므로,<sup>10,11</sup> 본 연구에서는 계속적인 질소의 흐름과 빠른 가열속도로 인하여 반응기 내의 체류시간을 짧게 하고 2차 반응을 억제하므로써 액상 생성물의 수율 증가를 확인할 수 있었다.

## 2.2 생성 오일의 성분 분석

SBR 1500의 열분해공정에서 최종온도가 700°C이고 가열 속도에 따른 액상 생성물의 GC/MS 분석결과를 Table 3에 나타내었는데 가열속도에 따라 조성의 차이는 있지만 대략적으로 50가지의 유기화합물을 확인하였으며, 대부분 방향족 유기화합물이 많이 형성되는 것을 알 수 있다. 열분해 온도가 증가할수록 지방족 탄화수소의 수율은 감소하는 반면 방향족 탄화수소의 수율은 증가하는 경향을 보이고 있는데, 이러한 경향은 Diels-Alder 반응 메커니즘에 기인하는 것으로 사료되며, 이는 Lucchesi,<sup>12</sup> Kaminsky,<sup>13</sup> Cypres,<sup>14</sup> Wolfson<sup>15</sup> 등의 연구 결과에서도 확인할 수 있다. 액상 생성물의 GC/MS 분석에 의하면 전반적으로 다환 방향족의

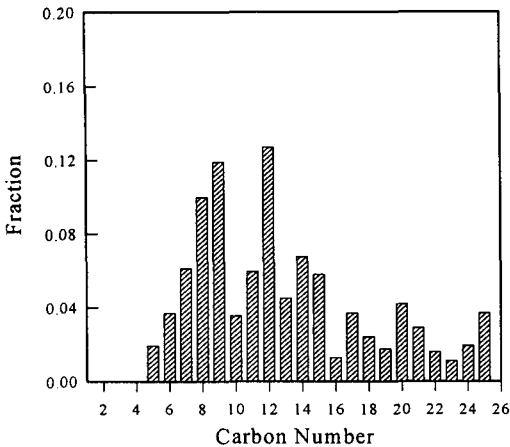


Fig. 7. Carbon number distribution for SBR 1500 in pyrolytic oil.

농도가 상당히 높음을 알 수 있는데 대부분의 지방족과 단일 고리 방향족이 열분해 과정에서 다환 방향족으로 전환되었기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 7은 SBR 1500의 열분해에서 생성된 액상 생성물을 탄소수에 따른 분율을 나타낸 그림으로 탄소수가 5부터 25까지 분포하는데 탄소수가 12인 탄화수소가 0.127로써 가장 높은 분율을 나타내었다.

### 2.3 생성오일의 연료특성

SBR 1500의 열분해공정에서 가열속도를 20°C/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 50-10000 정도의 분자량 범위를 갖는다. 따라서 SBR의 열분해에서 생성된 액상 생성물은 경질중유와 비슷한 분자량 범위를 가지며, 중류온도 범위도 경질중유와 유사할 것으로 예측된다. 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 범용고무의 액상 분해생성물은 kerosene(40°C), diesel(75°C), 경유(79°C)에 비하여 일반적으로 14-24°C의 인화 온도를 갖는데 그 이유는 액상 생성물의 조성이 넓은 중류 온도 범위를 갖는 화합물로 구성되어 있기 때문이다.<sup>5</sup>

## IV. 결 론

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 Kissinger 방법은 제시한 가정없이 사용할 수 있기 때문에 TG 곡선으로부터 신뢰할 만한 데이터를 제공하는 것으로 사료된다. 열분해 최종온도가 증가함에 따라 오일의 수율이 전반적으로 증가하였지만 700°C 이상에서는 약간 감소하거나 수율 증가의 폭이 작게 나타났다. 또한 가열 속도의 영향에 따른 오일의 수율 증감은 각 시료마다 차이를 보이고 있으며 그 변화율이 7% 이내이고 최종온도에 의한 수율의 변화율이 30% 이상인 것을 고려할 때 그다지 큰 영향을 주지 않는 것을 확인할 수 있었다. 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 가능할 것으로 사료된다. GC/MS를 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 열분석 데이터를 활용하여 열분해공정의 공정 조건과 액상 생성물의 수율 특성의 관계로부터 폐고무의 환경적 처리에 의한 유효 포텐셜 자원의 회수 모델을 제시할 수 있었다.

## 사 용 기 호

- $A$  : Frequency factor [ $\text{min}^{-1}$ ]  
 $E$  : Activation energy [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]  
 $f(x)$  : Function depended on conversion [-]  
 $k$  : Rate constant [ $\text{min}^{-1}$ ]  
 $n$  : Reaction order [-]  
 $R$  : Gas constant [ $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]  
 $T$  : Temperature [K]  
 $T_m$  : Maximum temperature [ $^{\circ}\text{C}$ ]  
 $t$  : Time [min]  
 $x$  : Conversion [-]

## 참 고 문 헌

1. R. J. Ehrig, "Plastics Recycling: Products and Processes", ed. by R. J. Ehrig, Hanser, New York, 1992.
2. Y. S. Kim, *Hwahak Konghak*, **30**(2), 133 (1992).
3. T. P. Wampler, "Applied Pyrolysis Handbook", ed. by T. P. Wampler, Marcel Dekker, New York, 1995.
4. R. W. J. Westerhout, J. Waanders, J. A. M. Kuipers, and W. P. M. van Swaaij, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1955 (1997).
5. P. T. Williams, S. Besler, D. T. Taylor, and R. P. Bottrill, *J. of the Institute Energy*, **68**, 11 (1995).
6. H. J. Kim, S. D. Kim, S. B. Lee, and I. K. Hong, *J. Korea Solid Wastes Engineering Society*, **16**(3), 287 (1999).
7. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**(11), 1702 (1957).
8. H. L. Friedman, *J. Polym. Sci. Part C*, **6**, 183 (1963).
9. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**(11), 1881 (1965).
10. C. Roy and J. Unsworth, "Pyrolysis and Gasification", ed. by G. L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens, and A. V. Bridgwater, Elsevier Applied Science, London, 1989.
11. B. Benallal, H. Pakdel, S. Chabot, and C. Roy, *Fuel*, **74**(11), 1589 (1995).
12. A. Lucchesi and G. Maschio, *Conservation & Recycling*, **6**(3), 85 (1983).
13. W. Kaminsky and H. Sinn, ACS Symposium Series 130, American Chemical Society Publishers, Washington DC, 1980.
14. R. Cypres and B. Bettens, "Pyrolysis and Gasification", ed. by G. L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens, and A. V. Bridgwater, Elsevier Applied Science, London, 1989.
15. D. E. Wolfson, J. A. Beckman, J. G. Walters, and D. J. Bennett, US Dept. of Interior Bureau of Mines Report of Investigations, 7302, 1969.