한국신·재생에너지학회 2008년도 춘계학술대회논문집 pp.483~486

디스크 이동식 폐타이어 열분해 실증 설비로부터 생성된 Carbon Black, Oil의 특성 분석

*하 현정[1], 김 성연[2], 김 기경[3]

Characterization of Carbon Black and Oil from Positive Process of movable disc type for Waste Tires Pyrolysis

*Hyunjung Ha, Seongyeon Kim, Kikyeong Kim

Key words : Waste Tire(폐타이어), Pyrolysis(열분해), Carbon Black(카본블랙), Recovered Oil(재생 오일), Non Condensing Gas(비응축 가스)

Abstract : 본 연구에서는 디스크 이동식 열분해 실증 설비를 이용하여 폐타이어 열분해 반응을 수행하였고, 생성된 열분해 생성물들의 특성을 분석하였다. 폐타이어 열분해 반응은 약 550℃에서 90분간 진행되었고, 반응 결과 Recovered Oil, Carbon Black, Non Condensing Gas(NC Gas)가 생성되었다. 폐타이어 열분해 생성물의 수율은 Recovered Oil 40~50%, Carbon Black 30~35%, NC Gas 10~15%, Steel 10~15%로 나타났다. 폐타이어 열분해 반응 후 생성된 Recovered Oil은 비점 및 특성 분석 결과 상업용 중유와 비슷한 성질을 나타냈고, 폐타이어 열분해 반응의 또 다른 생성물인 Carbon Black은 특성 분석 결과 고정 탄소 비율이 낮은 반면 회분과 휘발분의 비율이 높아 상업용으로 사용하기 위해서는 적절한 정제 과정이 필요함을 알 수 있었다. 열분해 과정 중에 생성된 NC Gas는 GC/MS를 이용하여 성분 분석을 수행한 결과, CO_2, CH_4를 비롯하여 주로 탄화수소류로 이루어졌으며, 대부분이 연료 가스로 구성되어 있어 열분해 반응의 열원으로서 사용이 가능하였다.

1. 서 론

천연 고무와 합성 고무를 주성분으로 하는 고분자 폐기물인 폐타이어는 kg당 9,000kcal정도를 보유하고 있는 양질의 에너지원으로서 어느 폐기물과 달리 단일품목으로 배출량이 많으며, 선별 과정이 필요 없고, 처리 비용을 받을 수 있다는 장점이 있어 연소기술과 대기 오염 방지 등의 문제만 해결된다면 훌륭한 에너지원으로 이용될 수 있다.

국내의 경우 2007년 기준 30만 톤[1]에 이르는 폐타이어가 발생하였다. 발생된 폐타이어는 가공하여 고무분말, 밧줄 등으로 이용하거나 원형 그대로 매립장 공사용 또는 재생타이어로 재사용하기도 하지만 이 가운데 65% 이상을 시멘트 킬른 연소로 사용하고 있다. 그러나 국내의 시멘트 킬른은 대부분 강원도 지역에 위치하여 운반비용이 높을 뿐 아니라 환경 오염문제 및 국내 시멘트 원료의 특성상 시멘트 품질저하의 우려가 있는 것으로 판단되어 좋은 방법은 될 수 없다.

이에 비해 열분해 처리 방법은 연소와 비교하여 대기오염 배기가스와 분진 비산 등의 단점이 거의 없는 반면 생성물은 직접적인 원료로 이용되거나 높은 가치의 오일 등을 포함하고 있기 때문에 폐타이어를 처리할 수 있는 주요한 처리 방법으로 여겨지고 있다.

폐타이어의 열분해 공정은 고분자 화합물로 이루어진 타이어의 고무 성분을 환원성 분위기 하에서 열분해 하여 발생된 생성가스를 응축시키는 방식을 사용한다. 이러한 폐타이어로부터의 오일회수공정은 부가가치가 높은 오일이나 가스

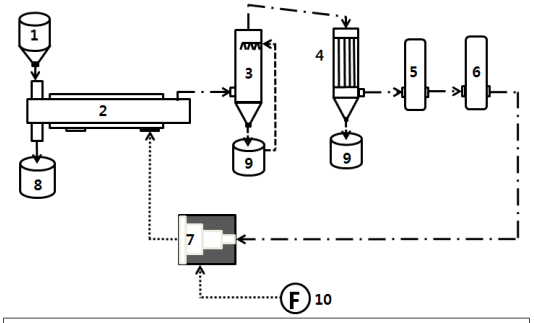
1) (주)기경IE&C
E-mail : hjha@kkiec.com
Tel : (051)740-6640~1 Fax : (051)740-6642
2) (주)기경IE&C
E-mail : penstorm@kkiec.com
Tel : (051)740-6640~1 Fax : (051)740-6642
3) (주)기경IE&C
E-mail : kkkimbb@kkiec.com
Tel : (051)740-6640~1 Fax : (051)740-6642

를 얻을 수 있으며 생성물들의 취급과 보관이 용이하다는 장점이 있다. 생성된 가스 또한 연료로서 사용될 수 있고, 열분해 잔류물도 무연연료, 카본 블랙, 활성탄으로 사용할 수 있다.

당사의 폐타이어 열분해 시스템은 한국에너지기술연구원에서 신재생 에너지 기술개발 사업의 일환으로 개발한 원천기술을 이전 받아 당사가 독자 개발한 것으로 디스크 이동식 폐타이어 열분해 실증 설비를 운영하여 열분해 후 생성되는 카본블랙과 오일의 특성 분석을 통해 폐타이어 열분해의 경제성을 높이는데 도움이 되고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 실험 장치



1. Rubber Chip Silo	2. Pyrolysis Reactor	3. Quencher
4. Condenser	5. Suction Tank	6. NC Gas Holder
7. Hot Gas Generator	8. Carbon Black Storage	9. Oil Storage Tan
10. Fan		

Fig. 1 Schematic diagram of Pyrolysis of Waste Tire

본 실험에 사용한 설비는 디스크 이동식 폐타이어 열분해 설비로서 처리 용량은 10톤/일이며, 길이 12m, 내경 350mm의 원형관 내에 디스크 이동식 콘베이어를 설치하여 가동하였다.

Fig. 1은 당사의 디스크 이동식 폐타이어 열분해 시설의 개략도이다. Shredder에서 25mm 이하로 파쇄 된 폐타이어 조각(Rubber Chip)들은 1, 2차 Scrap Silo를 거쳐 진공 상태를 유지하여 Screw Conveyor를 통해 정량으로 Pyrolysis Reactor에 공급된다.

공급된 Rubber chip은 Pyrolysis Reactor의 상부에서 하부 쪽으로 이동하면서 가열, 열분해되어 카본블랙은 전면하부를 통해 배출하고 이동층 부에서 증발되는 열분해 가스는 Quencher와 Condenser를 통과하면서 응축하여 오일이 생성된다.

응축된 오일은 필터에서 정제된 후 Oil Storage Tank에 저장된다. 반응기에서 배출된 카본블랙은 Cooling Screw에서 냉각하고 Magnetic Separator로 잔여 철심을 제거한 후 저장한다. 가연성 Non Condensing Gas(NC Gas)는 Gas Holder에 저장하여 Pyrolysis Reactor를 가열하는 연료로 공급한다.

2.2 실험 절차

디스크 이동식 폐타이어 열분해 실증설비의 열분해 반응은 약 550℃에서 수행되었다. 초기 반응기의 온도는 버너를 이용하여 승온 하였으며, 반응기 재질의 열적응력을 높이기 위해 100℃씩 올라갈 때마다 10분간 버너를 정지시키고, 온도를 유지시켰다. 반응기 온도가 550℃에 도달하면, Rubber Chip을 상부에서 투입하였으며, Rubber Chip의 투입과 함께 열분해 반응이 시작되어 90분간 진행되었다.

2.3 생성물의 특성 분석

폐타이어 열분해 생성물은 Carbon Black, Oil 그리고 NC Gas로 나뉘어진다. Carbon Black은 SEM(S-2400, HITACHI)을 이용하여 표면 구조를 살펴보고, Surface Area Analyzer (Autosorb-1, QUANTACHROME)를 사용하여 BET 비표면적을 알아보았다. 그 외 한국화학시험연구원에서 고정탄소, 회분, 휘발분, 수분, 유황분, 발열량을, 한국생활환경시험연구원에서 요오드 흡착력, 체잔류물 등을 분석하였다.

Recovered Oil은 한국석유품질관리원에서 석유제품 품질검사 항목 등을 분석하여 시중에 유통되는 석유 제품과 비교해 보았다.

그리고 열분해에 의해서 생성된 NC Gas의 성분 분석은 한국에너지기술연구원(KIER)의 Mass Selective Detector가 장착된 Gas Chromatograph로 분석하였다.

3. 실험 결과

디스크 이동식 폐타이어 열분해 설비의 반응온도는 약 550℃, 반응기내 체류시간은 약 90분이 소요되었다. 폐타이어 열분해를 통해 얻어진 생성물은 solid 상으로는 Carbon Black과 Steel, liquid 상으로는 Recovered Oil이 생성되었으며, gas 상으로는 NC Gas가 생성되었다. 본 실험에서 얻어진 폐타이어 열분해 생성물의 수율은 무게비로 Oil이 약 40~50%, Carbon Black 30~35%, Steel 10~15%, 가연성 NC Gas 10~15% 정도가 되었다.

3.1 Recovered Oil

Table. 1은 열분해 반응 후 생성된 Oil의 특성 분석 결과이다. Table.1 에 나타낸 바와 같이 Recovered Oil의 발열량은 9,950 cal/g으로 높게 나타났으며, 탄소 함량 또한 83.11%로 높게 나타나고 있다. 당사의 열분해 반응을 통해 생성된 Recovered Oil의 상업화를 위해 KS M 2614 에 제시된 중유 품질기준과 비교해 보았다. 그 결과는 Table. 2에 나타내었다. 결과에서 보인 바와 같이 Recovered Oil은 인화점을 제외하고는 C중유 기준에는 충분히 부합하고 A중유 기준에도 비교적 만족하였다. Fig. 2의 오일의 비점 분석 그래프를 참고해보아도, 열분해 Recovered Oil은 C중유 보다는 낮은 비점으로 C중유보다 양질의 오일임을 알 수 있었다.

Item	Conditions
Moisture (%)	less than 0.1
Density (kg/m3)	934.6
Heat Value (cal/g)	9,950
Ash (%)	0.142
Ultimate Analysis	
C	83.11
H	10.51
N	0.219
S	0.97
O	5.191

Table. 1 Analysis of Recovered Oil

Item	A-heavy oil	C-heavy oil	Recovered Oil
Flash Point (℃)	60 <	70 <	18.0
Kinetic Viscosity (40℃, mm^2/s)	< 20	< 540	2.292
Pour Point (℃)	< 5.0	-	-42.5
Fixed Carbon (wt%)	< 8	-	5.15
Water and Sendiment (Vol%)	< 0.5	< 1.0	0.10
Ash (wt%)	< 0.05	-	0.142
Sulfur Content (wt%)	< 2.0	< 4.0	0.97

Table. 2 Characteristic of Recovered Oil

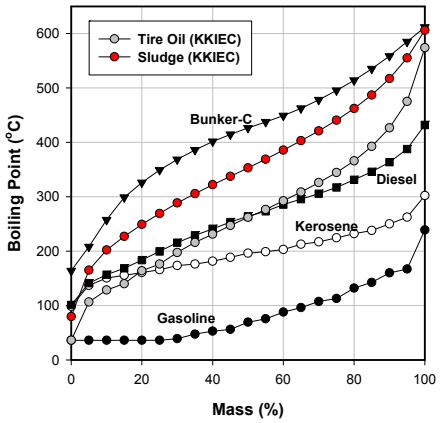


Fig 2. Boiling Point Distribution of Recovered Oil

3.2 Carbon Black

폐타이어 열분해 반응 후 생성된 Carbon Black은 입도 분석 결과 평균 입경은 96.88㎛였다. 생성된 Carbon Black의 표면 구조를 더 자세히 살펴보기 위해 SEM 분석을 수행하였고, Fig. 3은 그 결과를 나타낸 것이다. SEM 분석 결과, 100배율로 살펴본 (A)를 보면, 폐타이어 열분해 생성물인 Carbon Black 입자는 아무런 정제 과정을 거치지 않은 터라 입자의 크기는 불균일했지만, 입자 표면을 더 구체적으로 촬영한 (B)를 보면, 표면이 깨끗하고 부드러우며, 상당히 조밀한 것을 관찰할 수 있었다. 이는 다른 문헌[2)]과 유사한 결과를 나타낸다.

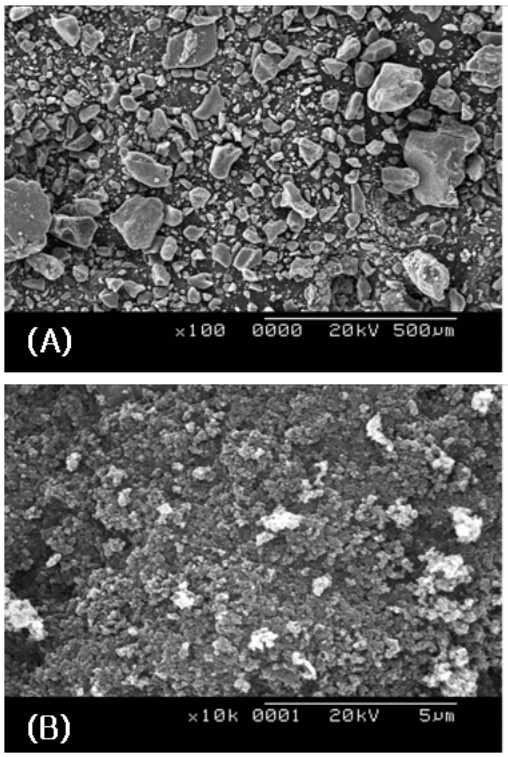


Fig. 3 SEM image of Carbon Black

Item	Conditions
Fixed Carbon (%)	76.3
Ash (%)	12.3
Volatile (%)	11.2
Moisture (%)	0.3
Sulfur Contents (%)	2.13
Heat value (j/g)	30,480
Iodine Adsorption (mg/g)	217
Sieve Residue(#325) (%)	84.8
BET Surface Area (m^2/g)	29.34

Table. 3 Characteristic of Carbon Black

폐타이어 열분해 Carbon Black의 특성 분석 결과는 Table. 3에 나타내었다. Carbon Black의 원소 분석 결과 고정 탄소 함량이 76%로 나타났다. 이는 상업용 Carbon Black의 탄소 함량이 95% 이

상이거나 다른 문헌[3]의 경우보다 훨씬 낮은데 그것은 반응 시간이 90분으로 상대적으로 매우 길어서 탄소 잔류물이 기체로 상당량 분해되었기 때문으로 생각된다. 그 외에도 상업용 Carbon Black에 비해 회분이 12.3%, 휘발분이 11.2%로 상당히 높게 나타났다. 상기의 결과를 통해 열분해 플랜트에서 나온 Carbon Black을 상업용으로 사용하기 위해서는 적절한 정제공정을 거쳐야 함을 알 수 있었다.

김 등[4]에 의하면 열분해 잔류물을 미량의 증기를 사용하여 Steam Gasification 할 경우에 상용화되고 있는 활성탄과 거의 같은 비표면적을 갖는 것으로 알려져 있으므로 폐타이어 열분해 플랜트에서 생성된 Carbon Black을 활성화 처리를 거친다면 대기 오염 물질 제거용 활성탄으로도 사용가능할 것으로 생각된다.

3.3 Non Condensing Gas(NC Gas)

NC Gas에는 CO_2, CH_4를 비롯하여 탄소수 7개까지의 파라핀 및 올레핀 종류가 함유되어 있으며, benzene, toluene, xylene도 일부 검출되었다. 올레핀 화합물로는 타이어 내 isoprene unit에서 발생한 diene 종류도 많이 포함되어 있었다. 위와 같이 NC Gas의 성분은 대부분이 연료 가스로 구성되어 있어 열분해 가열로의 가열버너 열원으로서 사용이 가능하며, 실제 열분해 반응이 일어난 후 NC Gas가 생성되기 시작하면서 연료의 사용을 중단하고, NC Gas로만 열분해 반응기를 가동시켰지만, 안정적인 운전을 이룰 수 있었다.

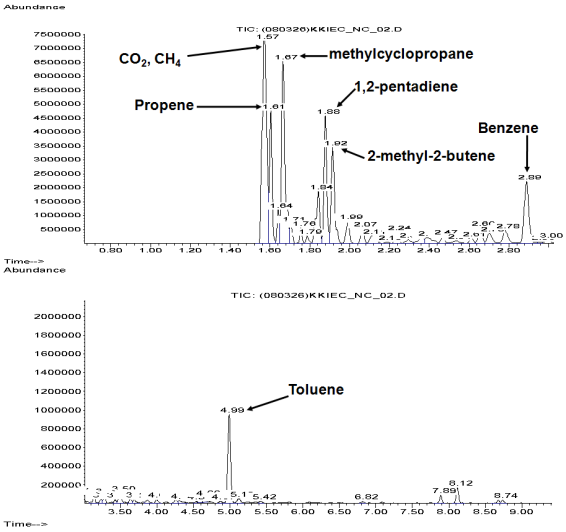


Fig. 4 GC/MS Chromatogram of NC Gas

4. 결 론

1) 디스크 이동식 폐타이어 열분해 실증 설비를 통해 폐타이어의 안정적인 열분해를 이룰 수 있었다.

2) 디스크 이동식 열분해 실증 설비를 이용한 폐타이어 열분해 반응에 있어 열분해 생성물의 수율은 무게비로 Recovered Oil이 약 40~50%, Carbon Black 30~35%, steel wire 10~15%, 가연성 NC Gas 10~15%정도가 되었다.

3) 열분해 반응 후 생성된 Recovered Oil은 특성 분석 후 KS M 2614 중유 품질 기준과 비교해 본 결과, 중유와 유사한 성질의 Oil로 판단된다.

4) 열분해 반응 후 생성된 Carbon Black은 고정 탄소 비율이 낮은 반면 회분과 휘발분의 비율이 높아 적절한 정제 과정이 필요함을 알 수 있었다.

5) 열분해 과정 중에 생성된 NC Gas의 성분 분석 결과, CO_2, CH_4를 비롯하여 주로 탄화수소류로 이루어져 있으며, 대부분이 연료 가스로 구성되어 있어 열분해 반응의 열원으로 사용 가능하였다.

후 기

본 연구는 산업자원부 에너지관리공단의 신·재생에너지기술개발 사업 일환으로 수행 되었습니다. 에너지관리공단과 한국에너지기술연구원(KIER)의 지원에 감사드립니다.

References

[1] 대한타이어공업협회
[2] Suat, U., Selhan, K., Ahmet, R. O., Jale, Y., "Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis," Fuel, 84, pp. 1884-1892, 2005
[3] 양석준, “폐타이어 열분해로부터 생성된 카본블랙의 특성”, 한양대학교 대학원 화학공학과 석사학위 논문, 1997
[4] 김기홍, 노재경, 류경옥, 1996, “열분해를 통한 폐타이어의 유용성분 회수”, J. Korea Solid Wastes Engineering Society, Vol. 13, No. 4, pp. 329-338, 1996