

» 研究論文 ‹

廢타이어 炭素殘留物의 熱處理 條件에 따른
카본 氣孔特性 研究

元志淵 · 李玟周 · 金鍾日 · 金令姬 · 金壽龍 · 李賢宰* · 高兌庚** · 李美財 · 權禹澤

韓國세라믹技術院, *(주)엔바이온, **仁荷大學校

A Study on the Pore Structure Control with Heat Treatment Conditions
of Waste Tire Carbon Residue

JiYeon Won, Yoon Joo Lee, Jong il Kim, Younghee Kim, Soo Ryong Kim, Hyun Jae Lee*,
Tae Gyung Ko**, MiJai Lee and 權 Woo Teck Kwon

Green Ceramics Division, KICET, 77, Digital-ro 10-gil, Geumcheon-gu, Seoul 153-801 Korea

*Enbion Inc, 841, Tamnip-dong Yuseong-gu, Daejeon, 305-510, Korea

**INHA University, 253 Youngheun-dong, Nam-gu, Incheon, 402-751, Korea

요 약

페타이어를 열분해하여 오일을 회수하는 공정에서 배출되는 다량의 탄소 잔류물을 활용하는 기술은 환경과 경제성 측면에서 매우 중요하다. 본 연구에서는 페타이어 열분해 과정에서 배출되는 탄소 잔류물을 활용하여 활성탄으로 재활용이 가능한지 파악하고자 하였다. 이를 위해서 페타이어 열분해 상용화 공정에서 발생하는 탄소 잔류물의 특성을 분석하였다. 아울러 탄소 잔류물을 600°C와 800°C에서 1시간 탄화 한 후, 950°C에서 3시간 활성화하여 기공특성 변화를 살펴보았다. 탄소잔류물의 비표면적은 8.0 m²/g이었으나, 탄화와 활성화 과정을 거치면서 비표면적이 548.3 m²/g 로 급격히 증가함을 확인할 수 있었다.

주제어 : 페타이어, 탄화, 열분해, 기공특성, 활성탄

ABSTRACT

The recycling technology of carbon residue produced from the process of oil recovery in waste tire pyrolysis is significant in environmental and economical aspects. This study was done to figure out the recycling possibility of carbon residue to activated carbon. For this, the characteristics of the carbon residue obtained from the commercial pyrolysis process of waste tire were studied. Also, the variation of pore structure of carbon residue was studied after 1 hour of carbonization at 600°C and 800°C and 3 hours of activation at 950°C. The specific surface area of the carbon residue was 8.0 m²/g and it increased to 548.3 m²/g after carbonization and activation.

Key words : waste tire, carbonization, pyrolysis, pore structure, carbon

* Received : August 8, 2012 · 1st Revised : October 29, 2012 · 2nd Revised : December 10, 2012 · Accepted : January 11, 2013

† Corresponding Author : Woo Teck Kwon (E-mail: wtkwon@kicet.re.kr)

Energy & Environmental Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Institute, 77 Digital-ro 10-gil, Geumcheon-gu, Seoul 153-801, Korea

Tel : +82-2-3282-2425 / Fax : +82-2-3282-2430

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

자동차 대수가 증가함에 따라서 폐타이어 발생량은 지속적으로 증가하여 2010년을 기준으로 314,704톤이 발생하였다.¹⁾ 폐타이어를 이용하는 방법은 크게 원형에 가까운 상태의 타이어를 그대로 이용하는 원형이용, 물리적 또는 화학적 처리를 하여 가공하는 가공이용 그리고 산업체의 열원으로 활용하는 열이용 방법이 있다.

지금까지 폐타이어는 대부분 시멘트공장에서 수입 유연탄의 대체연료로 활용하거나 분말상태로 가공하여 도로포장용으로 쓰인다. 하지만 폐타이어를 시멘트 공장 열원으로 사용하는 방법은 폐타이어에 함유되어 있는 중금속 성분 및 시멘트의 유해성 논란으로 사용에 한계가 있다. 폐타이어를 분말상태로 가공하여 도로포장용으로 사용하는 방법도 재활용 정책 및 사회 분위기에 따라서 일정한 재활용 수요를 충족하지 못하기 때문에 좀 더 안정적이고 부가가치가 높은 재활용 기술개발이 필요하다. 최근에 폐타이어의 고부가가치 활용의 일환으로서 환원분위기에서 열분해함으로써 오일을 생산하는 다양한 기술개발이 추진되었다. Martin Bajus등은 폐타이어를 환원분위기에서 회분식으로 열분해하여 oil을 회수하는 연구²⁾를 수행하였다. Mui ELK등은 폐타이어로부터 활성탄을 제조하는 기술에 대한 review 논문을 통해서 그동안 수행해온 다양한 연구데이터를 소개하고 있으며, 폐타이어의 열처리 및 활성화 과정을 통하여 비표면적이 커다란 양질의 활성탄을 제조하고 있음을 보여준다.³⁾ 열분해 방법에 따른 오일 회수기술은 오일가격의 상승으로 수익성이 증가하고 있으나, 아직까지 오일회수율이 낮으며 오일을 회수하고 남은 탄소 잔류물에 대한 경제성 있는 활용기술이 확립되고 있지 않기 때문에 상용화가 본격적으로 진행되지 못하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 폐타이어 열분해 과정에서 발생하는 탄소 잔류물의 용도개발 일환으로서 비표면적을 증가시켜 활성탄으로서 활용가능성을 살펴보고자 하였다. 사용원료는 폐타이어 열분해 상용화 공정에서 발생하는 탄소잔류물을 이용하였다. 탄소잔류물의 특성 분석과 아울러 폐타이어 열분해과정에서 발생한 탄소잔류물을 600°C와 800°C에서 1시간 탄화 한 후, 950°C에서 3시간 활성화하여 기공특성 변화를 살펴 보았다.

2. 실험방법

2.1. 재료

본 실험에 사용한 탄소 잔류물은 대전광역시 E업체에서 조업 중인 폐타이어 열분해 시설에서 발생하는 시료를 사용하였다. 폐타이어 열분해 설비의 규모는 400 kg/hr이며, 탄소 잔류물을 채취하였을 때의 열처리 조건은 465 ~ 600°C, 체류시간은 1시간 이었다.

2.2. 실험장치 및 실험방법

폐타이어 열처리 잔류물의 탄화 및 활성화를 수행할 수 있는 실험 장치를 제작하여 실험을 수행하였으며 그 장치도는 Fig. 1과 같다. 실험장치의 구성은 크게 반응로의 열처리 분위기를 제어할 수 있는 가스 투입장치, 열처리 온도를 제어할 수 있는 전기로 및 반응기로 구성되어 있다. 가스는 탄화 및 활성화 분위기를 제어할 수 있도록 N₂ 및 CO₂가스를 이용하였으며, 압력이 약 100 kgf/cm²인 가스 bomb에서 MFC(mass flow control)를 이용하여 압력과 유량을 제어하였다. 탄화 및 활성화 과정에서 유량은 50 ml/min 로 조절하였다. 반응기의 온도는 반응관 중간에 열전대를 설치하고, 비례식 미적분 제어기를 이용하여 반응기 내부의 온도를 제어하였다. 반응관의 재질은 석영관(직경 50 mm, 길이 800 mm)을 이용하였으며, 반응관 중간에 반달 형태의 샘플 folder에 탄소잔류물을 50 g 충전하여 N₂ 가스와 CO₂ 가스를 이용하여 열처리 분위기를 변화시켜가면서 탄화와 활성화를 순차적으로 진행하였다. 일반적으로 활성화 가스로서 CO₂가스 및 수증기를 사용하는 것으로 알려져 있으며, 본 연구에서는 유량을 균일하게 제어할 수 있는 CO₂가스를 활성화 과정에 활용하였다.

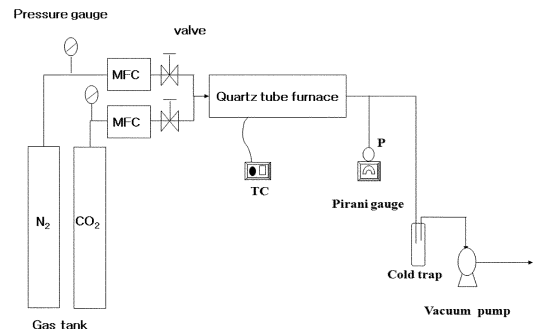


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Proximate and ultimate analysis of carbon residue from waste tire (wt%)

	Proximate Analysis				Ultimate Analysis			
	TM	Ash	VM	FC	C	H	N	S
Carbon residue	0.1	8.9	7.9	83.1	86.0	2.89	0.39	3.5
Waste tire	0.6	6.7	62.2	30.5	80.0	7.0	2.1	1.6

입수한 시료는 페타이어 열처리 과정에서 일부 탄화 과정이 진행되었지만 탄화조건을 일정하게 유지하기 위하여 상온에서 승온속도 10°C/min으로 승온시킨 후, 600°C와 800°C에서 1시간 동안 N₂ 분위기에서 유지하여 탄화과정을 진행하였다. 활성화 과정은 탄화과정을 거쳐서 생성된 기공에 수많은 세공을 형성하는 과정으로서 본 실험에서는 활성화 과정을 위하여 CO₂ 가스를 이용하였다. 활성화 과정은 600°C와 800°C에서 1시간 동안 N₂ 분위기에서 탄화된 시료를 석영튜브에 넣고 활성화 온도인 950°C에 도달할 때까지 N₂ 가스를 공급하여 환원분위기를 유지한 후, 활성화 온도(950°C)에서 N₂ 가스 공급을 중지하고 CO₂ 가스를 공급하여 3시간 동안 활성화 반응을 진행하였다. 탄소잔류물의 탄화 및 활성화 조건은 그동안 활성화탄 제조에 있어서 미세기공 변화에 대한 기존의 연구결과를 토대로 하여 선정하였다.^{3,6)} 냉각은 활성화 반응이 진행된 후에 CO₂ 가스와 열원공급을 중지하고, 산화방지를 위하여 N₂ 가스를 공급하면서 상온(25°C)까지 자연 냉각하여 특성을 분석하였다.

원료로 사용한 탄소 잔류물의 C, H, N, S 원소분석은 원소분석기(Thermo, Ea 1112 series)를 이용하여 분석하였다. 수분, 회분, 휘발분 및 고정탄소 함량은 유연탄 및 코크스 분석방법 (ASTM D 5142-02)을 이용하여 측정하였다. 시료의 X-선 회절은 Ni- 필터 CuK_α 방

사선을 사용하여 Rigaku D/Max-A 회절기를 가지고 측정하였고, 스캔 속도는 4°/min 으로 하였다. 이때 탄소 잔류물의 광물결정 특성의 비교를 위하여 시중에 유통되고 있는 활성화탄의 XRD 특성과 비교하였다. 탄화 및 활성화조건 변화에 따른 세공특성 변화는 BET 비표면적 측정기(Micromeritics, ASAP 2010)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 사용원료 특성

본 실험에 사용한 열처리 잔류물의 분석결과를 페타이어 분석결과와 비교하여 Table 1에 나타내었다. 분석결과, 고정탄소는 86%이고 수소함량은 2.89%로 페타이어의 원소분석 결과와 비교해서 고정탄소 함량이 높고 수소함량이 낮게 나타남을 알 수 있었다. 이것은 페타이어 열분해 과정에서 휘발특성이 강한 수소성분이 500°C 이하의 낮은 온도에서 휘발하고, 환원 분위기하의 페타이어 열분해 과정에서 고정탄소가 잔류하였기 때문이다. 회분함량은 8.9%로 일반적인 유연탄 보다 낮게 나타났다.⁷⁾ 비표면적 및 기공구조 형성에 있어서 원료의 특성은 매우 중요하고, 회분함량이 높으면 상대적으로 흡착력이 저하되므로 회분함량이 낮은 것이 활성화탄 재료로 적합한 것으로 알려져 있다.⁵⁾

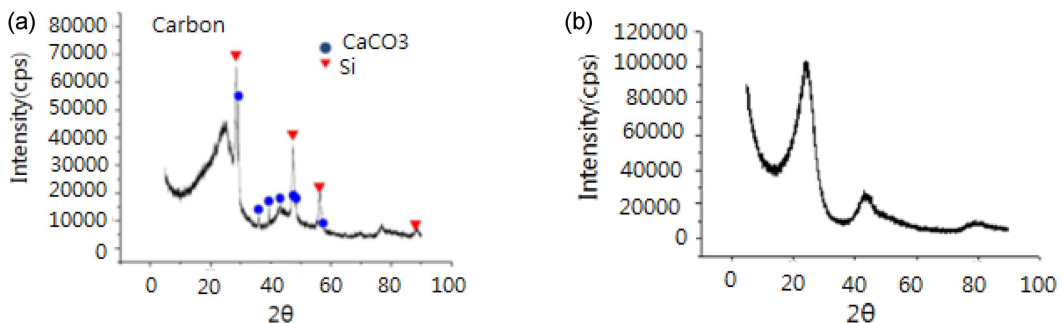


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) carbon residue and (b) activated carbon.

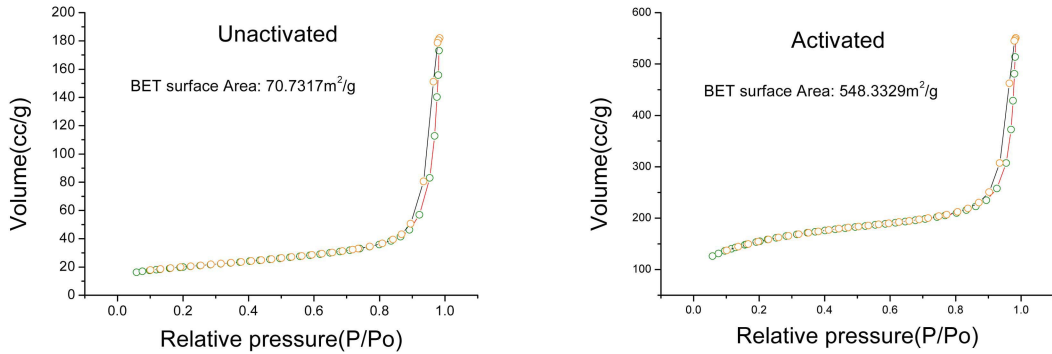


Fig. 3. BET surface area after activation at 950°C(Carbonization temp : 600°C).

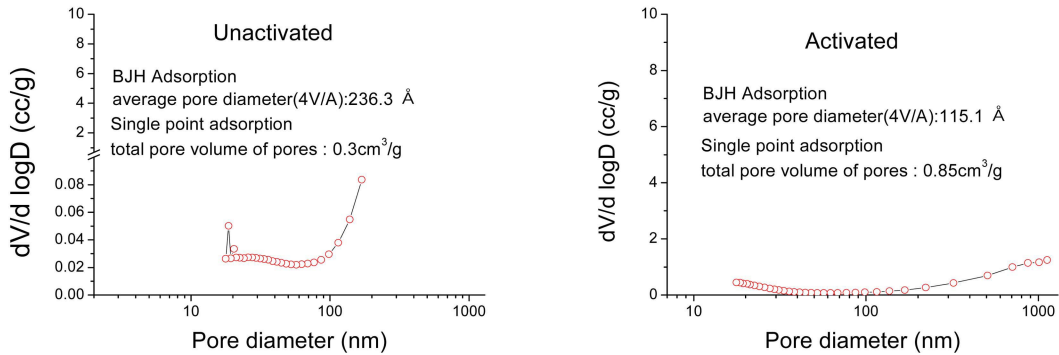


Fig. 4. BJH Adsorption after activation at 950°C(Carbonization temp : 600°C).

XRD를 이용하여 페타이어 열처리 잔류물의 광물결정 특성을 분석하였으며 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 페타이어 탄소 잔류물의 XRD 분석결과, CaCO₃와 Si 회절선을 발견할 수 있었으며, 상대적으로 활성탄의 경우에는 별도의 회절선이 관찰되지 않고 비정질 상태로 존재함을 알 수 있었다. 탄소잔류물에서 관찰되는 CaCO₃와 Si 회절선은 타이어 제조과정에서 타이어의 내 마모 특성등과 같이 기능향상을 위하여 첨가되는 첨가물에 의한 것으로 판단되었다.

3.2. 탄화 및 활성화에 따른 특성변화

Fig. 3은 페타이어 열처리 잔류물의 탄화 온도를 600°C로 하였을 때, 활성화 (950°C, CO₂ 3시간) 전, 후의 비표면적 변화를 BET를 이용하여 측정된 결과이다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이, 활성화 반응이 진행됨에 따라서 탄소잔류물의 비표면적이 70.73 m²/g에서 548.33 m²/g으로 약 8배 증가하여 활성화에 따른 비표면적 증가를 확인할 수 있었다. 이 결과는 기존에 페타이어를 활용하여 활성탄

을 제조한 연구결과⁸⁻⁹⁾와 유사한 결과를 나타내었다.

Fig. 4는 활성화 (950°C, CO₂ 3시간)에 따른 평균 기공크기와 부피 변화를 BJH Adsorption을 이용하여 측정된 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이, 활성화가 진행됨에 따라서 탄소잔류물의 평균 기공크기가 236.3 Å에서 115.1 Å으로 감소하는 반면에 기공의 전체 부피는 0.30 cm³/g에서 0.85 cm³/g으로 증가하였다. 이 결과로부터 100 Å이하의 미세기공이 활성화 진행과정을 거치면서 형성되었음을 알 수 있고, 이에 따라서 전체 기공의 부피 및 비표면적이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 5는 페타이어 열처리 잔류물의 탄화 온도를 800°C로 하였을 때, 활성화 (950°C, CO₂ 3시간) 전, 후의 비표면적 변화를 BET를 이용하여 측정된 결과이다. Fig. 3의 탄화온도 600°C의 결과와 같이, 활성화 반응이 진행됨에 따라서 비표면적이 63.07 m²/g에서 427.44 m²/g으로 약 7배 증가하여 활성화에 따른 비표면적 증가를 확인할 수 있었다. 하지만 탄화 온도를 600°C에서 진행했을 경우와 비교해서 800°C에서 진행하였을 경우에 비표면적이 상

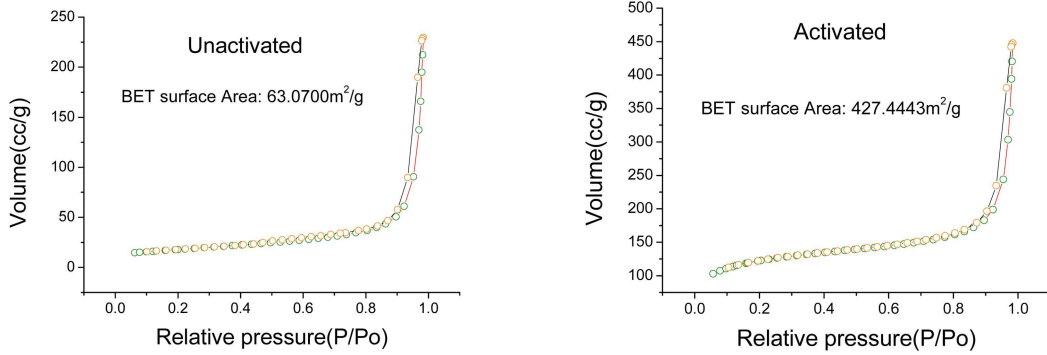


Fig. 5. BET surface area after activation at 950°C(Carbonization temp : 800°C)

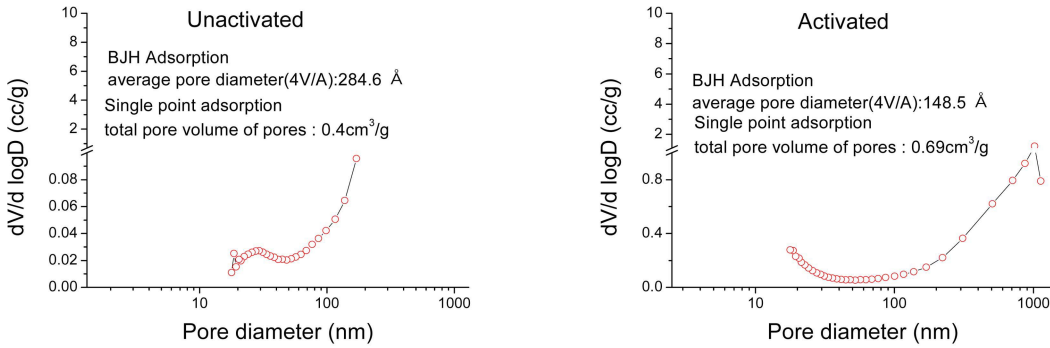


Fig. 6. BJH Adsorption after activation at 950°C(Carbonization temp : 800°C).

Table 2. Effect of carbonization temperature and activation on porosity development

Carbonization temp. (°C)	Activation	Surface Area(BET) (m ² /g)	Porosity characteristics	
			Pore Volume (cm ³ /g)	Pore Size (Å)
Raw Material		8.05	-	-
600	Un-activated	70.73	0.30	236.3
	Activated (950°C, 3hr)	548.33	0.85	115.1
800	Un-activated	63.07	0.40	284.6
	Activated (950°C, 3hr)	427.44	0.69	148.5

대적으로 작게 나타남을 알 수 있는데, 이 결과는 비표면적 증가를 위해서는 최적 탄화 온도가 존재함을 보여 준다.

Fig. 6은 800°C에서 탄화과정을 진행한 시료를 활성화 (950°C, CO₂ 3시간)한 후에 평균 기공크기와 부피 변화를 BJH Adsorption을 이용하여 측정한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이, 활성화가 진행됨에 따라서 탄소잔류물의 평균 기공크기가 284.6 Å에서 148.5 Å으로 감소하는 반면에 기공의 전체 부피는 0.40 cm³/g에서

0.69 cm³/g로 증가하였다. 이 결과는 600°C에서 열처리 한 후 활성화 처리를 진행한 Fig. 4의 데이터와 동일한 경향을 나타내었다.

본 실험의 원료로 활용한 폐타이어 열처리 잔류물 및 탄화와 활성화에 따른 비표면적 및 기공특성변화를 Table 2에 요약하여 나타내었다. Table. 2에 보는 바와 같이 폐타이어 열처리물의 비표면적은 8.05 m²/g 수준으로 낮게 나타났으나 탄화와 활성화 과정을 거치면서 70.73 m²/g과 548.33 m²/g으로 비표면적이 크게 증가하

여 탄화과정이 기공형성에 중요한 역할을 함을 알 수 있다. 하지만 탄화온도가 600°C에서 800°C로 증가하였을 경우에는 비표면적이 70.73 m²/g에서 63.07 m²/g으로 오히려 감소하였고, 활성화에 따른 비표면적도 감소하여 비표면적 및 기공형성을 위한 적정 탄화처리 온도가 존재할 것으로 판단되었다.

4. 결 론

페타이어 열분해 공정에서 발생하는 탄소잔류물의 특성을 분석하고 탄화 및 활성화에 따른 기공특성 변화를 살펴보았다. 탄소잔류물의 특성 분석결과, 고정탄소 함량이 83.1%이고 회 함량도 8.9%로 다량 함유되어 있음을 알 수 있었다. XRD 분석을 통하여 회 성분에는 타이어의 첨가제로 사용되는 CaCO₃와 Si이 함유되어 있음을 알 수 있었다.

탄화조건 변화 및 활성화에 따른 기공특성 변화를 측정된 결과, 본 실험의 원료로 활용한 페타이어 탄화잔류물의 비표면적은 8.05 m²/g 수준으로 낮게 나타났으나 탄화와 활성화 과정을 거치면서 70.73 m²/g과 548.33 m²/g으로 비표면적이 크게 증가하여 탄화과정이 기공형성에 중요한 역할을 함을 알 수 있었다. 하지만 탄화온도가 600°C에서 800°C로 증가하였을 경우 비표면적이 70.73 m²/g에서 63.07 m²/g으로 오히려 감소하였고, 활성화에 따른 비표면적도 감소하여 비표면적 및 기공형성을 위한 적정 탄화처리 온도가 존재할 것으로 판단되었다. 활성화 과정에 따른 평균기공 크기와 부피 분석결과로부터, 활성화 과정에서 100 Å이하의 미세기공이 형성되고, 이에 따라서 평균 기공의 크기는 감소하고 기공의 전체 부피는 증가함을 확인 하였다.

감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 융합파이오니아 사업 (No.

2011-0001682) 및 지식경제부의 에너지자원기술개발사업 (No. 100200461)에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Korea Tire Manufactures Association, 2012 : <http://www.kotma.or.kr>
2. Martin. Bajus Natália Olahová, 2011 : Thermal conversion of scrap tires, Petroleum & Coal Vol, 53(2), pp98-105.
3. Mui ELK, Ko DCK and McKay G. 2004: Production of active carbons from waste tyres - a review. Carbon Vol.42(14), pp. 2789-2805.
4. Keon Sang Ryoo and Shubender Kapila, 1997 : Conversion of Scrap Tire to Granular Activated Carbon and Its Evaluation as an Adsorbent, Environ. Eng. Res. Vol.2, pp. 141-150.
5. Jin-Uk Kim, Ki-Hyuk Lim and Byung-Hyun Shon 2012 : A study on preparation of activated carbon from waste tire, Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, Vol.13(2), pp. 947-953.
6. Jong-Moon Kim, Chan-Kyo Chung and Byong-Hoon Min 2008 : A study on Development of Activated Carbons from Waste Timbers, J of Korean Inst. of Resources Recycling, Vol.17(6), pp. 68-78.
7. Song-Woo Lee, Young-Soo Na, Do-Han Kim, Dong-Hoon Choi, Dong-Chun Ryul and Seung-Koo Song 2000 : Characteristics of pore structure of steam activated carbon with carbonization temperature, J. of the Korean Environmental Sciences Society Vol.9(4), pp. 345-349.
8. Allen JL, Gatz JL, Eklund PC, 1999 : Applications for activated carbons from used tires: butane working capacity", carbon, vol.37, pp1485-1489.
9. Chung-Shin Yuan, Hsun-Yu Lin, Chun-Hsin Wu, and Ming-Han Llu 2004 : Preparation of Sulfurized Powdered Activated Carbon from Waste Tires Using an Innovative Compositive Impregnation Process, ISSN 1047-3282 Air & Waste Manag. Assoc, pp. 862-870.

元 志 淵



- 대전대학교 신소재공학과 학사
- 인하대학교 세라믹공학과 석사
- 현재 한국세라믹기술원 학생연구원

李 玟 周



- 덕성여자대학교 화학과 학사
- 연세대학교 화학과 석사
- 현재 한국세라믹기술원 학생연구원



金 鍾 日

- 인하대학교 신소재공학과 학사
- 연세대학교 신소재공학과 석사
- 현재 한국세라믹기술원 연구원



金 令 姬

- 고려대학교 화학과 학사, 석사
- Polytechnic University of New York 박사
- 현재 한국세라믹기술원 수석연구원



金 壽 龍

- 한양대학교 요업공학과 학사
- 서울대학교 무기재료공학과 석사, 박사)
- 쌍용연구소 에너지환경실장
- 한국세라믹기술원 수석연구원



李 賢 宰

- 한양대학교 화학공학과 학사, 석사
- 쌍용연구소 선임연구원
- 엔바이온 대표이사



高 允 庚

- 서울대학교 지질학과 학사, 석사
- State University of New York 지구 천문학과 박사
- State University of New York 광물 물리연구소 박사후연구원
- 인하대학교 교수



李 美 財

- 명지대학교 무기재료공학과 학사, 석사)
- 명지대학교 신소재공학과 박사
- 한국세라믹기술원 책임연구원



權 禹 澤

- 아주대학교 화학공학과 학사
- 한양대학교 화학공학과 석사, 박사
- 쌍용연구소 책임연구원
- Oak Ridge National Laboratory 방문연구원
- 한국세라믹기술원 수석연구원