

회분식 반응기에서의 마이크로파 페타이어 열분해 연구

김성수[†]

한국에너지기술연구원 바이오자원순환연구실

A Study of Microwave Waste Tire Pyrolysis in a Batch Reactor

SEONG-SOO KIM[†]

Biomass and Wastes Energy Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

[†]Corresponding author :
sskim@kier.re.kr

Received 27 September, 2017

Revised 20 October, 2017

Accepted 30 October, 2017

Abstract >> A series of microwave waste tire pyrolysis experiments were conducted using a lab-scale batch reactor to delineate the effects of microwave output power on the pyrolysis behavior of waste tire. As results of experiments, it was found that as the microwave output power was increased from 1.22 kW/kg to 2.26 kW/kg, the reaction temperature and oil yield increased significantly and the required time and microwave power consumption decreased remarkably, respectively. With increased power consumption, the content of the fixed carbon of pyrolysis residue increased.

Key words : Microwave pyrolysis(마이크로파 열분해), Waste tire(페타이어), Microwave output power(마이크로파 출력), Microwave power consumption(마이크로파 출력량), Oil yield(오일수율)

1. 서론

전 세계적으로 논의되고 있는 탈원전 정책과 관련하여 재생에너지 기술개발과 보급이 많은 관심을 받고 있다. 재생에너지 중 폐기물에너지의 중요한 원료로 예상되며 국내에서 연간 30만톤 이상 발생하는¹⁾ 페타이어는 단순히 소각 또는 연소하여 열을 회수하기보다는 열분해 기술을 적용하여 고부가가치 오일^{2,3)} 및 고급 탄화물^{4,5)}을 생산하는 것이 바람직할 것이다. 페타이어 열분해 기술은 이미 재래식 가열방식을 적용한 기술⁶⁻⁹⁾이

1970년대부터 미국 및 유럽에서 연구되기 시작하였으나 운전비의 과다, 운전시 기계적 문제의 잦은 발생 등의 이유로 연속적으로 가동되고 있는 상용설비는 아직까지 없는 것으로 알려져 있다.

재래식 페타이어 열분해 기술은 간접가열 방식으로 열분해 반응용기 외부의 가열장치를 사용하여 열분해 반응용기의 벽면을 먼저 가열하고 반응용기 내부의 페타이어는 반응용기 벽면으로부터의 전도 및 대류에 의하여 가열된다. 반면에 마이크로파 페타이어 열분해 기술^{10,11)}에서는 직접 가열 방식을 사용하므로 재래식 페타이어 열분해

기술과 비교하여 가열효율이 높고, 가열에 소요되는 시간이 짧으며, 균일한 가열이 가능하다. 마이크로파 페타이어 열분해 기술은 마이크로파가 페타이어로 조사되면 페타이어에 포함된 카본입자가 마이크로파를 흡수하여 발열하는 현상을 이용한다. 카본입자에 의하여 발생된 발열현상은 공간 전하분극현상(space charge polarization)^{12,13}에 의하여 설명된다.

본 연구에서는 연속식 마이크로파 페타이어 열분해 장치의 설계자료를 얻기 위하여 실험실 규모 회분식 반응기에서 마이크로파 출력이 열분해 오일수율과 열분해 잔류물 특성을 포함하는 페타이어 열분해 거동에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

1.1 kW 마그네트론 2개가 장착된 L사의 업소용 대형 전자레인지의 개조하여 슬라이드와 연결시키고 마이크로파 캐비티(cavity)로 사용하는 Fig. 1(a)의 실험실 규모 회분식 마이크로파 페타이어 열분해 반응 시스템을 제작하였다. Fig. 1(a)의 반응 시스템에서 마그네트론에 공급되는 전력은 슬라이드스로 전압을 변경하며 조절하였고 마이크로파 출력(microwave output power)은 마그네트론에 공급되는 전력의 60%로 가정하였으며 단위시간 동안의 마이크로파 출력값이다. 반면에 마이크로파 출력량(microwave power consumption)은 일정한 시간 동안의 마이크로파 출력값으로 정의된다.

마이크로파 캐비티 내에 설치된 Fig. 1(b)의 2 L 규모 수정 재질 반응용기에 600 g의 2 cm 크기 페타이어(래디얼 타이어) 조각을 장입하고 열분해 실험을 수행하였다. 반응용기 내부의 페타이어 층중간에 K-타입 열전대를 설치하고 측정된 온도를 반응온도로 지정하였다. 100 cc/분의 질소가스를 운반기체로 사용하였으며 발생하는 열분해 가스는 2개의 응축기를 통과시키며 응축성 가스는 열분해 오일로 회수하고 비응축성 가스는 대기 중

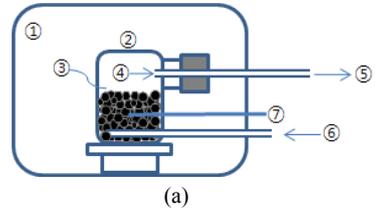


Fig. 1. (a) Lab-scale batch microwave pyrolysis system : ① microwave cavity; ② quartz reactor vessel; ③ waste tire; ④ pyrolysis product(vapor); ⑤ to condenser; ⑥ carrier gas; ⑦ thermocouple, (b) 1L and 2L scale quartz reactor vessels

으로 방출되었다. 포집되는 열분해 오일은 1분마다 무게가 측정되었고 반응소요시간(required time)은 마이크로파 조사가 시작된 시간부터 열분해 오일이 더 이상 응축되지 않는 시간까지로 정의되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 사용된 페타이어 시료의 물성

Table 1은 사용된 페타이어의 공업분석과 원소 분석 결과를 보여준다. 이 표에서 볼 수 있듯이,

Table 1. Results of proximate and ultimate analyses of the waste tire sample

Types of analysis	Item	Content
Proximate analysis (wt%)	Moisture	0.63
	Volatile matter	65.69
	Ash	3.18
	Fixed carbon	27.71
Ultimate analysis (wt%)	C	43.0
	H	29.8
	N	43.0
	O	29.8
	S	43.0
Higher heating value (kcal/kg)	9,120	

사용된 시료는 회분함량 3.18%, 유황함량 1.82%, 고위발열량 9,120 kcal/kg이었다.

3.2 반응실험 결과

3.2.1 운전인자가 오일수율에 미치는 영향

Figs. 2-8은 Fig. 1의 실험장치를 이용하여 얻은 주요 실험결과를 보여준다.

Fig. 2(a)는 마이크로파를 조사할 때 여러 마이크로파 출력에서 시간의 증가에 따른 페타이어 층 내부에서의 온도변화를 보여준다. 이 그림에서 볼 수 있듯이, 마이크로파를 조사하면 페타이어가 발열하기 시작하고 반응온도가 급격히 증가하기 시작하며 시간이 경과함에 따라 반응온도 증가속도가 감소한다. Fig. 2(a)에서 반응온도의 초기 변화속도가 마이크로파 출력에 비례하여 변화하지는 않으나, 전반적으로 마이크로파 출력이 증가할수록 반응온도가 증가하는 것을 볼 수 있다. Fig. 2(b)는 오일수율의 시간에 따른 누적값 변화를 보여준다. 오일수율은 반응초기에는 급격히 증가하였으나 어느 정도 반응시간이 경과하면 증가속도가 크게 둔화된다. Fig. 2(a)의 반응온도와 같이 반응초기의 오일수율 증가속도가 마이크로파 출력에 비례하지는 않으나, 시간의 경과에 따른 누적 오일수율이 마이크로파 출력이 커질수록 증가하

는 것을 볼 수 있다.

Fig. 2의 (a)와 (b)에서 반응온도와 오일수율의 초기 변화속도가 마이크로파 출력에 비례하지 않는 이유는 페타이어 시료가 반응기 내에서 매번 불규칙적으로 쌓이기 때문으로 보인다. 페타이어 시료가 불규칙적으로 쌓여 매번 페타이어로부터의 발열 정도와 열분해 가스의 흐름 경로가 달라지기 때문으로 보인다.

Fig. 3은 마이크로파 출력이 반응소요시간(required time)에 미치는 영향을 보여준다. 마이크로파 출력이 1.22 kW/kg으로부터 2.26 kW/kg으로 증가할 때 반응소요시간은 71.7분에서 28분으로 급격히 감소하며 이러한 현상은 마이크로파 출력이 증가함에 따라 열분해가 더욱 효과적으로 일어남을 나타낸다.

Fig. 4는 마이크로파 출력이 오일수율에 미치는 영향을 보여주며 각 수율은 Fig. 3의 각 반응시간

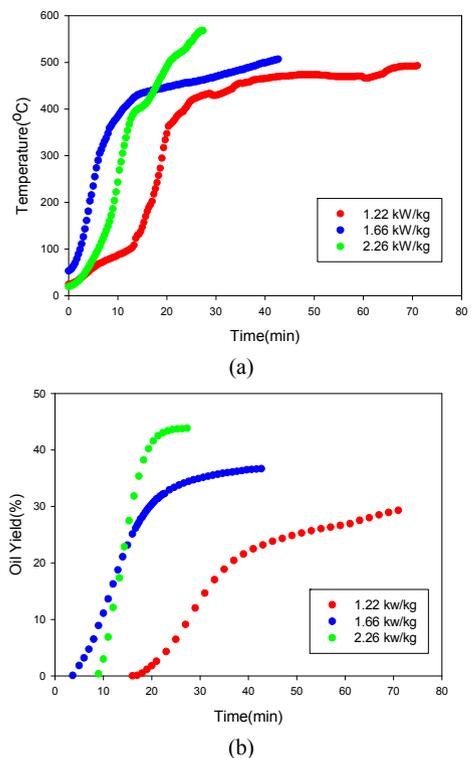


Fig. 2. Time-dependent variations of (a) temperature and (b) oil yield at different microwave output power

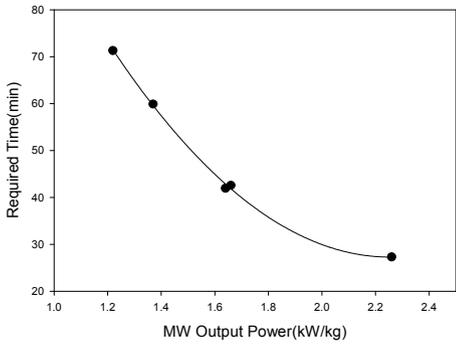


Fig. 3. Effect of microwave output power on the required time

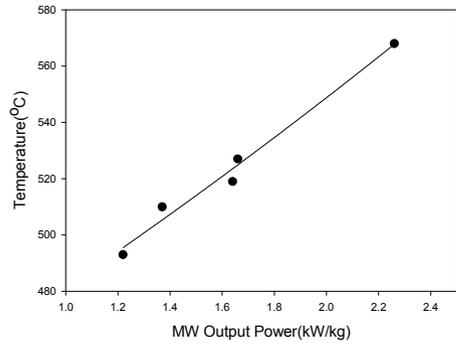


Fig. 5. Effect of microwave output power on the reaction temperature

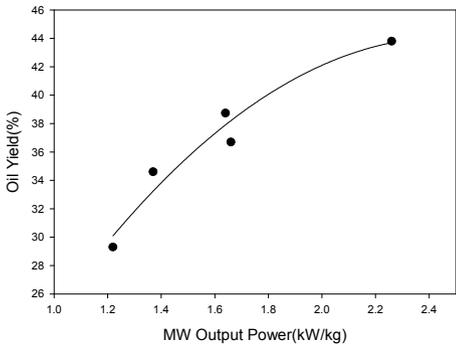


Fig. 4. Effect of microwave output power on the oil yield

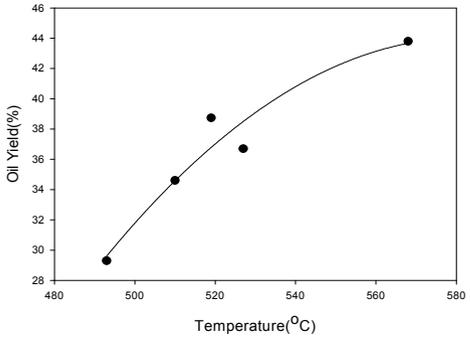


Fig. 6. Relation between the reaction temperature and oil yield

에 해당하는 누적수율이다. 마이크로파 출력이 1.22 kW/kg으로부터 2.26 kW/kg으로 증가할 때 오일수율은 29.3%에서 43.7%로 급격히 증가한다. 이러한 현상은 Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)에서 볼 수 있듯이, 마이크로파 출력이 증가함에 따라 공간전하 분극현상^{12,13)}에 의하여 페타이어로부터의 발열량이 증가하고 반응온도가 증가하기 때문으로 보인다. 이러한 설명은 Fig. 4를 Fig. 5 및 Fig. 6과 비교하면 쉽게 이해될 수 있다. Fig. 5와 Fig. 6은 각각 마이크로파 출력이 정상상태 반응온도에 미치는 영향과 이 반응온도가 오일수율에 미치는 영향을 보여준다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이, 마이크로파 출력이 1.22 kW/kg으로부터 2.26 kW/kg으로 증가할 때 반응온도는 492.6°C에서 569.1°C로 증가하며, Fig. 6에서 볼 수 있듯이 이 반응온도 구간에서 반응온도가 증가함에 따라 오일수율도 29.3%에서 43.7%로 증가한다.

Fig. 7은 마이크로파 출력량이 오일수율에 미치는 영향을 보여주며, 마이크로파 출력량은 마이크로파 출력×Fig. 3의 반응소요시간에 의하여 얻어졌다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이, 마이크로파 출력이 1.22 kW/kg으로부터 2.26 kW/kg으로 증가할 때 마이크로파 출력량은 1.44 kWh/kg에서 1.03 kWh/kg으로 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 Fig. 3에서 마이크로파 출력이 증가할수록 반응시간이 급격히 짧아진 현상 때문이다.

Fig. 8은 마이크로파 출력량과 오일수율의 관계를 보여준다. 마이크로파 출력량이 1.03 kWh/kg에서 1.44 kWh/kg으로 증가할 때 오일수율은 43.7%에서 29.3%로 감소한다. 이러한 현상은 마이크로파 출력량의 증가로 더 많은 양의 마이크로파가 페타이어에 조사되어 오일이 가스화되었기 때문으로 추정된다.

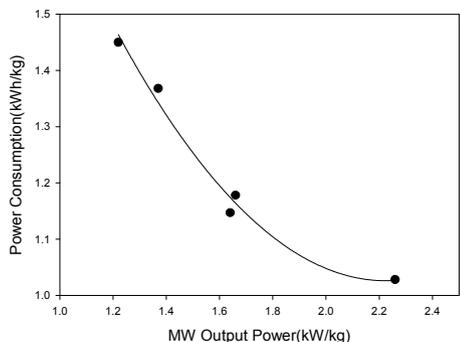


Fig. 7. Effect of microwave output power on the microwave power consumption

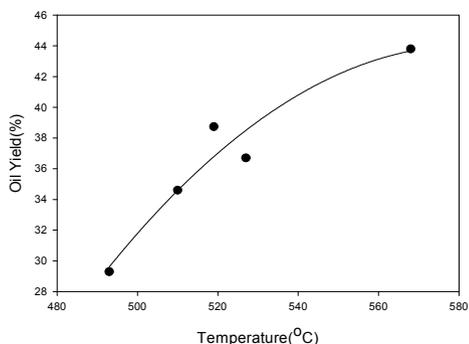


Fig. 8. Relation between the microwave power consumption and oil yield

3.2.2 마이크로파 출력이 잔류물과 오일의 특성에 미치는 영향

Table 2는 마이크로파 출력이 생성된 잔류물과 오일의 특성에 미치는 영향을 보여준다. 비교를 위한 목적으로 동일한 시료와 1 L 규모 실험실 규모 회분식 반응기를 사용하여 450°C에서 재래식 열분해 실험도 수행하였으며 실험 결과는 Table 3과 같다.

Table 2에서 볼 수 있듯이, 마이크로파 열분해의 경우, 마이크로파 출력이 증가할수록 잔류물의 고정탄소는 증가하고 휘발분과 유황성분은 감소한다. 이러한 현상은 마이크로파 출력이 증가할수록 잔류물이 더 많이 가열되므로 일어나는 현상으로 보인다.

Table 3을 Fig. 8과 비교하여 보면, 재래식 열분해로 얻어진 오일의 수율은 45%에 달하나 마이크

Table 2. Results of proximate and ultimate analyses of the products of microwave pyrolysis

Products	Types of analysis	Item	Microwave output power (kW/kg)				
			1.78	1.64	1.30	4.49	4.15
Residue	Proximate analysis (wt%)	Moisture	1.02	0.99	0.91	0.86	0.90
		Volatile matter	8.06	8.70	6.33	4.26	4.42
		Ash	10.18	10.61	11.28	8.37	9.19
		Fixed carbon	80.74	79.70	81.48	86.51	85.49
	Ultimate analysis (wt%)	C	85.83	85.11	84.44	87.51	86.70
		H	1.44	1.44	1.28	1.11	1.03
		N	0.82	0.72	0.72	0.62	0.65
		O	0.04	0.04	0.05	0.05	0.06
	Yield (wt%)	48.7	47.3	45.7	46.4	44.5	
	Oil	Ultimate analysis (%)	S	1.67	2.08	2.37	2.23
C			85.10	85.82	85.53	85.70	86.80
H			10.25	10.35	10.55	10.45	10.15
N			0.61	0.86	0.48	0.51	0.39
S			0.78	0.78	0.77	0.60	0.59
Yield (wt%)		36.2	33.9	36.4	37.8	34.7	

Table 3. Results of proximate and ultimate analyses of the products of conventional pyrolysis (450°C)

Products	Types of analysis	Item	Content
Residue	Proximate analysis (wt%)	Moisture	1.16
		Volatile matter	15.47
		Ash	13.97
		Fixed carbon	69.40
	Ultimate analysis (wt%)	C	80.97
		H	2.07
		N	0.76
		O	0.05
	yield (wt%)		39.1
	Oil	Ultimate analysis (%)	S
C			86.23
H			10.53
N			0.43
S			0.91
yield (wt%)			45.0

로파 열분해로 얻어진 오일의 수율은 29.3-43.7%로 다소 낮은 편이다. Table 2에서 고정탄소는 마이크로파 열분해의 경우 80.74-86.51%임에 비하여, Table 3의 재래식 열분해의 경우 69.4%에 불과하여 마이크로파 열분해시 고품질의 카본 잔류물 생산 가능성을 나타낸다. 이러한 현상들은 재

래식 열분해 반응온도는 450°C에 불과하나 마이크로파 열분해 반응온도는 500-600°C로 훨씬 더 높아 오일의 일부가 더욱 분해되어 가스로 배출되고 잔류물로부터 휘발성 물질이 더 많이 제거되었기 때문으로 보인다.

4. 결론

본 연구에서는 마이크로파 출력이 열분해 오일 수율과 열분해 잔류물 특성을 포함하는 페타이어 열분해 거동에 미치는 영향을 조사하였으며, 주요 연구결과는 아래와 같이 요약될 수 있다.

1) 본 연구의 실험범위 내에서 마이크로파 출력이 1.22 kW/kg으로부터 2.26 kW/kg으로 증가할 때 오일수율은 29.3%로부터 43.7%로 증가하였으며, 반응소요시간은 71.7분으로부터 28분으로 감소하였고, 마이크로파 출력량은 1.44 kWh/kg로부터 1.03 kWh/kg으로 감소하였으므로 실험범위 내에서는 가급적 마이크로파 출력을 최대화하는 것이 필요하다.

2) 마이크로파 출력이 잔류물의 수율과 품질에 미치는 영향을 조사한 결과, 마이크로파 출력이 1.78 kW/kg으로부터 4.15 kW/kg으로 증가할 때 잔류물의 수율은 48.7%로부터 44.5%로 감소하였으나 고정탄소 함량은 80.74%로부터 85.49%로 크게 증가하였다.

3) 마이크로파 열분해를 재래식 열분해와 비교하면, 오일수율은 약간 낮으나 고정탄소의 비율이 훨씬 높았다. 이러한 현상들은 재래식 열분해 반응온도는 450°C에 불과하나 마이크로파 열분해 반응온도는 500-600°C로 훨씬 더 높아 오일의 일부가 더욱 분해되어 가스로 배출되고 잔류물로부터 휘발성 물질이 더 많이 제거되었기 때문으로 보인다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부의 에너지·자원기술

개발사업의 지원을 받아 수행한 연구의 결과이다.

References

1. K. H. Lee, "Performance evaluation of dense graded asphalt mixture modified by pyrolysis carbon black", J. of the Korean Academia-Industrial Cooperation Society, Vol. 17, No. 3, 2016, pp. 732-737.
2. S. T. Kumaravel, A. Murugesan, and A. Kumaravel, "Tyre pyrolysis oil as an alternative fuel for diesel engines-A review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 60, 2016, pp. 1678-1685.
3. E. Hürdoğan, C. Ozalp, O. Kara, and M. Ozcanli, "Experimental investigation on performance and emission characteristics of waste tire pyrolysis oil-diesel blends in a diesel engine", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 42, 2017, pp. 23373-23378.
4. A. Chaala, H. Darmstadt, and C. Roy, "Acid-base method for the demineralization of pyrolytic carbon black", Fuel Processing Technology, Vol. 46, 1996, pp. 1-15.
5. S. Li, C. Wan, S. Wang, and Y. Zhang, "Separation of core-shell structured carbon black nanoparticles from waste tires by light pyrolysis", Composites Science and Technology, Vol. 135, 2016, pp. 13-20.
6. C. Diéz, M. E. Sánchez, P. Haxire, O. Martínez, and A. Moran, "Pyrolysis of tyres: A comparison of the results from a fixed-bed laboratory reactor and a pilot plant(rotary reactor)", J. Anal. Appl. Pyrolysis, Vol. 74, 2005, pp. 254-258.
7. J. D. Martínez, N. Puy, R. Murillo, T. García, M. V. Navarro, and A. M. Mastral, "Waste tyre pyrolysis-A review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 23, 2013, pp. 179-213.
8. A. Quek and R. Balassubramanian, "Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals-A review", Vol. 101, 2013, pp. 1-6.
9. D. Czajczyńska, R. Krzyżyńska, H. Jouhara, and N. Spencer, "Use of pyrolytic gas from waste tire as a fuel: A review", Energy, Vol. 134, 2017, pp. 1121-1131.
10. C. Lodlow-Palafox and H. A. Chase, "Microwave pyrolysis of plastic wastes", Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics edited by John Scheirs and Walter Kaminsky, John Wiley & Sons, Ltd, UK, 2006, Chapter 21, pp. 569-594.
11. Z. Song, Y. Yang, J. Sun, X. Zhao, W. Wang, Y. Mao, and C. Ma, "Effect of power level on the microwave pyrolysis of tire powder", Energy, Vol. 127, 2017, pp. 571-580.
12. P. J. M. Carrot, J. M. V. Nabias, M. M. L. Riberio Carrot, and J. A. Menéndez, "Thermal treatment of activated fibers us-

- ing a microwave furnace”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 47, 2001, pp. 243-252.
13. X. Liu, X. Quan, L. Bo, S. Chen, Y. Zhao, and M. Chang, “Temperature measurement of GAC and decomposition of PCP loaded on GAC and GAC-supported copper catalyst in microwave irradiation”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 264, 2004, pp. 53-58.