

열플라즈마에 의한 폐타이어의 열분해 공정에서 가연성 가스 생성

최경수, 박동화

인하대학교 공과대학 화공·고분자·생물 공학부
(1999년 4월 28일 접수, 1999년 5월 19일 채택)

Combustible gas production from waste tire pyrolysis process by thermal plasma

Kyung-Soo Choi, Dong-Wha Park

School of Chemical Science and Engineering, Inha University

요 약

폐타이어는 환경 문제와 관련하여 오염과 재활용의 양면성을 지니고 있다. 이와 같은 폐타이어를 재활용의 측면에서 고온의 열플라즈마를 이용하여 열분해하여 가연성 가스로의 전환을 시도하였다. 폐타이어를 산소가 배제된 상태에서 열분해하여 CH_4 , C_2H_2 , C_4H_{10} 등과 같은 저분자량의 탄화수소가 주성분인 가연성 가스가 다량 발생함을 GC를 이용하여 확인할 수 있었다. 타이어의 공급량이 증가할수록 가연성 가스의 구성에서 CH_4 의 비율이 증가하였으며, 플라즈마 전력이 증가할수록 C_2H_2 가 증가함을 확인하였다. 발생가스는 C_4H_{10} 또는 C_2H_2 등의 탄화수소가 주를 이루었으며 그 비율은 70% 이상이었다. 한편 char의 온도에 따른 질량 감소 경향을 TG로 분석하여 열플라즈마 내에서 타이어의 열분해 경향을 간접적으로 유추할 수 있었다.

ABSTRACT : Waste tires have both sides which are contamination and reuse concern with environmental problems. In this study, tire pyrolysis was conducted to convert combustible gases using thermal plasma. Production of combustible gases was found by gas chromatography after thermal plasma pyrolysis of waste tires without oxygen. The combustible gases consist of low molecular hydrocarbons such as CH_4 , C_2H_2 , C_4H_{10} etc. As tire feed rate increased, the composition of CH_4 in the gases was increased. As plasma power increased, the composition of C_2H_2 was increased. C_2H_2 and C_4H_{10} were dominant and had the ratio over 70% in the gases. On the other hand the trends of pyrolysis was characterized in the thermal plasma from the results of TG analysis which shows the currents of decomposition of the char according to the temperature.

1. 서론

우리나라의 자동차 산업이 급성장함에 따라 부수적으로 발생하는 폐타이어 양은 1997년에 약 1,800만개, 2000년에는 약 2,500만개로서 폭발적인 증가가 예상되고 있으며, 우리 나라에서도 폐타이어의 처리 문제가 심각하게 대두되고 있는 실정이다[1]. 그 동안 폐타이어는 극히 일부만이 군사용 진지 구축이나 연안 선박의 방파용 등에 원형 그대로 사용되어왔던 것을 제외하곤 주로 매립이나 방치(야적)함으로써 관심의 대상에서 멀려 있던 것이 사실이다. 이런 추세가 계속된다면 국토가 협소한 우리 나라에서 매립의 한계에 다다를 것이 자명하며, 환경오염은 물론 재활용 가치가 큰 자원을 낭비하는 결과를 초래할 것이다. 타이어 또는 Tire-derived-fuel(TDF)은 석탄에 비해 열량이 월등히 높을 뿐만 아니라 가격 면에서도 매우 유리하다[1]. 현재 미국, 독일 등 선진국에서의 폐타이어 처리는 타이어가 갖고 있는 높은 열량을 이용하는 방법이 모색되고 있는데 시멘트 킬른, 제지공장의 보조 연료, 석탄 연료를 이용하는 화력 발전소 등에 대체 연료로서 사용함으로써 대규모 소각 처리를 행하고 있고 우리 나라에서도 이와 같은 방법으로 처리하고 있다[2]. 그러나 이와 같이 폐타이어가 직접 연료로서 사용될 경우 원래 타이어의 성분으로 포함되어 있는 황, 질소, 중금속 등으로 인해 배기가스에는 SOx, NOx 등이 함께 배출되며, 여러 가지 중금속이 타고 남은 재에 포함되어 있을 가능성이 매우 높아 폐타이어의 직접 소각은 엄격한 환경규제를 받고 있다.

한편 폐타이어를 직접 연료로서 사용하지 않고 고온(400~900℃)에서 공기가 배제된 상태에서 열분해함으로써 고상, 액상, 기상 물질을 얻을 수 있고 이를 경제적 용도로 사용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 대부분 타이어 열분해 방법에서 발생된 고상 물질은 char라고 부르며, 원래 포함되어 있던 카본 블랙보다는 많은 양이 생성된다. 이러한 char는 활성탄이나 카본 블랙으로의 전환하여 재활용하려는 시도가 있다[3, 4, 6]. 그러나 타이어를 열분해 하는 연구의 대부분은 액상물질 즉 오일을 생성하여 이것을 연료 또는 원료로서 사용하고자 하는데 그 초점이 맞추어져 있다. 그 한 예가 타이어를 질소분위기의 반응기에서 700℃ 까지 가열

하여 열분해한 경우가 보고되었다[5]. 열분해 후 생성물은 오일(55%), 가스(10%), char(35%)로 구성되었다. 또 다른 방법에서는 진공 상태의 반응기(2kPa)를 이용하여 415℃에서 타이어를 분해하였다[6, 7, 8]. 생성물은 55%의 오일, 9%의 카본 블랙, 5%의 강화섬유, 그리고 6%의 가스였다. 이와같은 여러 방법에 의해 열분해된 타이어의 생성물은 25~60%의 응축되는 액상 물질(오일), 30~35%의 char 그리고 나머지는 H₂, CO, CO₂, 그리고 낮은 분자량을 가진 탄화수소등으로 구성되어 있다[9]. 한편 최근 제안되고 있는 타이어의 열분해 방법에는 단순한 batch process[3, 4, 5]와 진공 반응기에서 열분해 하는 vacuum pyrolysis[6, 7, 8]을 비롯하여 flash pyrolysis[10], 초임계 유체를 이용한 분해[11, 12], 열플라즈마를 이용한 열분해[13]등 여러 가지 방법이 제안되고 있다.

본 연구에서는 최근에 제안된 열플라즈마를 이용하여 폐타이어를 열분해하는 연구를 진행하였다. Kim등[14]은 타이어가 완전하게 분해하기 위한 온도가 15000 K이라는 계산 결과를 보고하면서 열분해 온도가 높을수록 공급해야 하는 열량은 작아지며, 열분해 효율도 높아질수 있다고 제안 하였다. 이는 열플라즈마와 같이 고온을 이용하여 타이어를 분해할 경우 훨씬 효과적일 수 있다는 것을 의미한다. 열플라즈마는 고온(중심부 온도 10⁴ K 이상)을 그 특징으로 하기 때문에 지금까지 제안된 방법 중 공통적으로 발생하는 액상 물질을 거치지 않고 바로 기상과 고상으로만 열분해 할 수 있다. 따라서 열플라즈마 공정을 이용하면 기존의 방법에서 발생하는 저급의 오일을 2차 처리 과정 없이 C₁ 이하의 탄화수소로 구성된 품질이 우수한 가연성 가스의 생성이 한 단계(one step)로서 가능하다. 본 연구에서는 이러한 가연성 가스의 생성에 플라즈마 진력과 폐타이어의 공급량이 어떤 영향을 미치는가를 알아보았다.

2. 실험

실험장치는 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치는 DC 플라즈마 전원, 열플라즈마 발생용 토치, 수냉 반응기, 발생가스 급냉 장치, 타이어 분말 공급장치로 이루어져 있다. 플라즈마는 대기압에서 아르곤을 사용하여 발생시

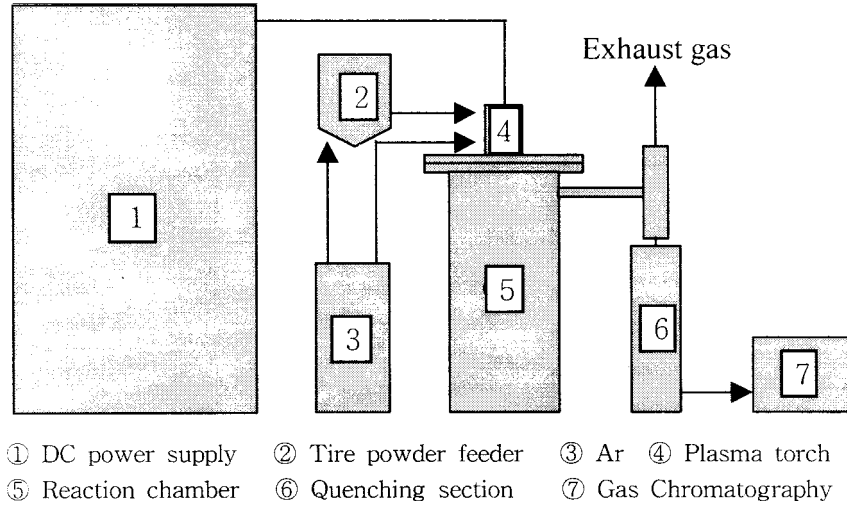


Fig. 1 Schematic diagram of waste tires pyrolysis process by thermal plasma.

켰으며, 타이어가 열분해 되는 반응기는 수냉 이중관으로 구성되어 열플라즈마의 고온으로부터 보호하였다. 또한 발생가스는 반응기에서 배출되는 즉시 상온으로 냉각될 수 있도록 급냉(quenching)관을 장치하였다.

실험에 사용한 폐타이어는 표준망체로 걸러서 (No.70) 200 μ m 이하의 입자를 사용하였다. 타이어 입자는 매우 불규칙한 형상을 가지고 있기 때문에 타이어 분말 공급장치는 호퍼를 진동시키면서 아르곤을 이송가스로 사용하여 토치 내로 주입하였다.

열분해 후 생성되는 고상 물질 및 기상 물질은 GC(Gas Chromatography), TG(Thermogravimetry), EDS(Energy Dispersive Spectrometer) 등으로 살펴본다. 기상 물질은 아스피레이터로 강제 배기하여 급냉장치와 필터를 거친 후 포집하여 GC(Chrompak CP9001)로 분석하였다.

탄화수소는 HP-Plot(Al_2O_3) capillary 컬럼으로 검출하였다. 이때 CH_4 , C_2H_2 , C_3H_8 , C_4H_{10} 을 표준가스로 사용하였다.

TG를 이용해서는 열분해 후 남아 있는 고상 물질에 포함되어 있는 타이어의 유기물의 양을 살펴봄으로서 열플라즈마에 의한 열분해 효과를 간접 비교하고자 하였다. 또한 EDS를 이용하여 열분해 전과 후의 원소 구성의 변화를 살펴본다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2 는 Table 1에 나타낸 타이어의 각 성분(산소 제외)에 따라 생성될 수 있는 화합물을 온도에 따라 계산한 결과이다. 계산은 깁스(Gibbs)에너지 최소화 이론에 근거한 독일 GTT 사의 ChemSage Ver. 3.0 프로그램을 사용하였다. 이 결과에서는 대부분 graphite 상의 탄소가 생성되어 계속 존재하며, 일부분이 가스형태로 전환됨을 볼 수 있다. 한편 낮은 온도영역(1000 K 이하)에서는 CH_4 가 주로 나타났다가 온도가 약 2300K까지는 CH_4 가 분해하여 수소가 급격하게 증가하고 있고, 온도가 더 높은 영역에서는 C_4H_8 이 계속 나타나는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 플라즈마 내부에서 일어나는 화학 반응을 그대로 나타낸다고 할수는 없으나 탄화수소의 생성, 분해 그리고 재결합 경향을 살펴보는 데 참고로 하였다.

생성된 가스는 일부를 샘플 백(sample bag)에 포집하여 가스크로마토그래피로 분석하였다. 분석 결과 열분해 후 발생 한 가스는 주로 H_2 와 분자량이 작은(C_4 이하) 탄화 수소로 이루어져 있었다. 발생된 가스와 타이어 입자의 공급량과의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 이때 플라즈마 전력은 5.4 kW, 플라즈마 발생은 아르곤을 사용하였으며, 이때 유량은 12 l/min 공급하였다. 발

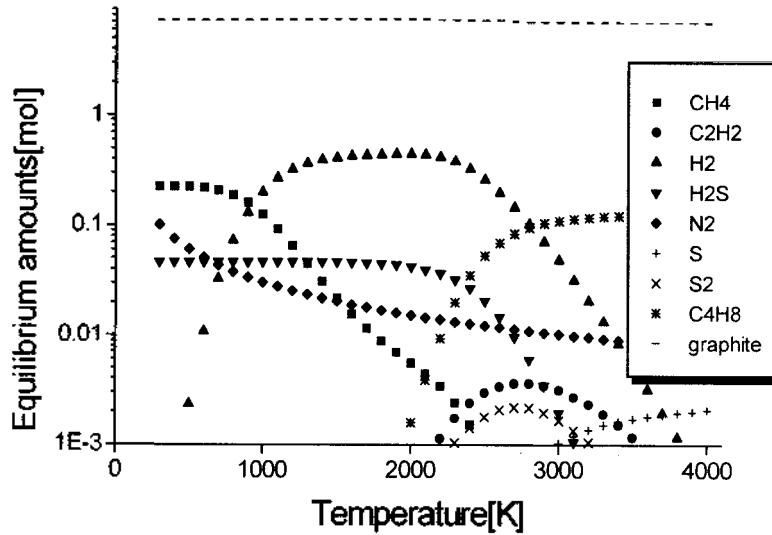


Fig. 2. Equilibrium amounts of the waste tires.

Table 1. Composition of waste tire [wt%] [15]

Materials		Substances	
SBR(Styrene-Butadiene Rubber)	60 ~ 65 %	Carbon	88 %
Carbon black	29 ~ 31 %	Hydrogen	8 %
ZnO	1.9 ~ 3.3 %	Oxygen	2 %
Sulfur	1.1 ~ 2.1 %	Nitrogen	0.5 %
Extender oil	~ 2 %	Sulfur	1.5 %
Additives	~ 0.7 %		

생된 가스의 조성은 90% 이상이 탄소수가 C₄이하의 낮은 분자량을 가진 탄화수소였다. C₄H₁₀이 타이어 공급량에 상관없이 가장 많은 비율을 차지하고 있었다. 타이어 공급량이 증가할수록 CH₄의 비율이 증가하는 경향을 나타내고 있는데 이는 타이어 공급량이 증가할수록 먼저 생성된 CH₄의 분해보다는 계속 공급되는 타이어 분말의 분해에 플라즈마 에너지가 공급되기 때문에 C₄H₁₀과 같이 탄소와 수소가 완전히 해리되었다 결합해서 생성될 수 있는 성분이 감소하는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 타이어 공급량에 따라 열분해 후 남은 Char를 수거하여 온도에 따른 질량감소를 나타낸 TG 결과이다. 그림에서 raw tire는 플라즈마로 열분해하기 전의 페타이어의 질량 감소 경향으로서 열분해 후 수거된 char와 비교하여 플라즈마내에서 타이어의 열분해

경향을 간접적으로 살펴보았다.

열분해 전의 페타이어는 열분해 한 후의 것보다는 훨씬 큰 폭인 약 83 %의 질량 감소를 보이고 있다. 한편 열분해 후 생성된 char의 TG 결과를 살펴보면, 타이어 공급량이 6.5 g/min 일 경우 TG 결과는 전체적으로 질량감소가 매우 적은 것으로 보아 플라즈마 내부에서 비교적 잘 분해가 되었다는 것을 알 수 있다. 11 g/min의 경우 char의 TG 결과는 원래 타이어가 분해되기 시작하는 온도인 250℃ 부근 보다 낮은 온도에서 질량 감소가 시작되어 3단계에 걸쳐 분해가 이루어지는 것으로 보아 열플라즈마에 의해 가연성 가스가 생성되고 나머지 고무성분이 열플라즈마에 의해 영향을 받아 결합이 느슨해진 결과이다. 또한 25 g/min의 경우 300℃에서 분해가 시작되는 것은 열분해 과정 중 타이어에 포함되

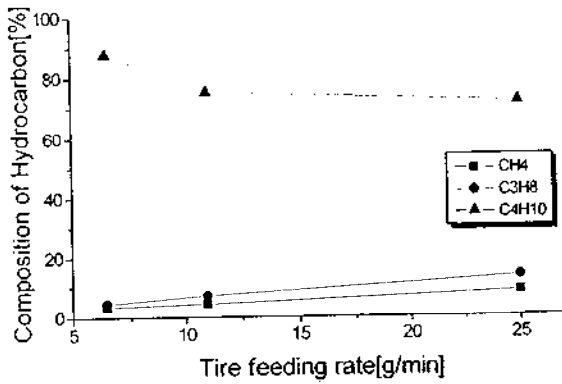


Fig. 3. Gas composition after pyrolysis as a function of tire feed rate.
(Plasma input power : 5.4 kW, Plasma gas flow rate : 12 l/min)

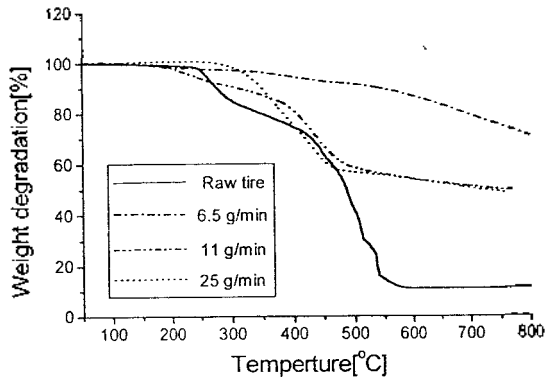


Fig. 4. Weight degradation characteristics of chars after pyrolysis according to tire feed rate.
(Plasma input power : 5.4 kW, Plasma gas flow rate : 12 l/min)

어 있는 성분 중 쉽게 열분해 되는 성분은 기상으로 이미 전환되고, 타이어가 완전히 분해되는 온도인 580°C 부근보다 낮은 온도인 450°C에서 질량 감소가 멈춘 것으로 보아 char가 타이어보다 쉽게 열분해 되었음을 알 수 있다. 이는 월래 타이어 내부의 고무성분의 결합력이 열플라즈마에 의해 약해져서 TG 장치내에서 타이어보다 쉽게 열분해 될 수 있기 때문이다. 한편 타이어 공급량이 증가할수록 질량 감소 폭이 커지는 것으로 보아 효과적으로 타이어가 분해되지 않았다는 것을 알 수 있다. 따라서 플라즈마 전력이 일정할 경우 적절한 양의 타이어가 투입되어야 한다.

Fig. 5는 플라즈마 전력에 따라 열분해 후 생성되는 가연성 가스의 조성을 나타낸 것이다. 플라즈마 전력

이 증가할수록 CH₄의 양은 감소하는 반면 C₂H₂는 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 플라즈마 전력이 증가할수록 타이어의 성분이 잘 분해되고 그 이후 탄소와 수소의 반응이 일어났다는 것을 의미한다. 그러나 발생 가스의 용도가 단순히 가연성 가스만을 이용하고자 하는 것이라면 플라즈마 전력은 일정 수준에서 조절할 필요가 있다. Fig. 6은 플라즈마 전력에 따른 char의 TG 분석 결과이다. 타이어의 공급량이 일정할 경우 플라즈마 전력이 증가할수록 타이어가 잘 분해되어 8.1 kW일 경우 질량감소를 거의 찾아 볼 수 없었다. 이는 타이어 분말의 거의 전부가 가연성 기체로 전환되었다는 것으로 판단할 수 있다. 그러나 생성되는 가연성 가스와 투입되는 전력과의 상관 관계를 고려하여 투입되는 플라즈마 전력을 조절해야 한다.

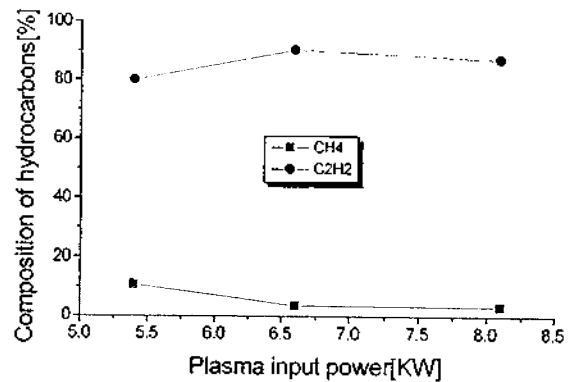


Fig. 5. Gas composition after pyrolysis as a function of plasma input power.
(Tire feed rate : 11 g/min, Plasma gas flow rate : 12 l/min)

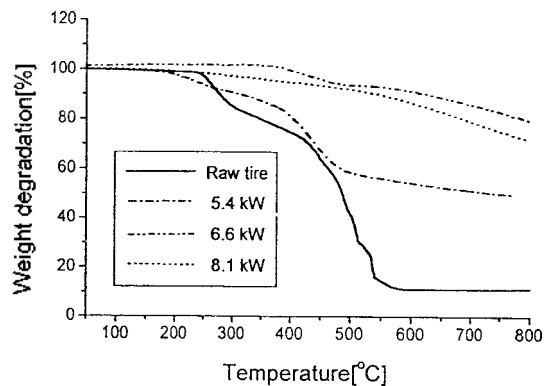
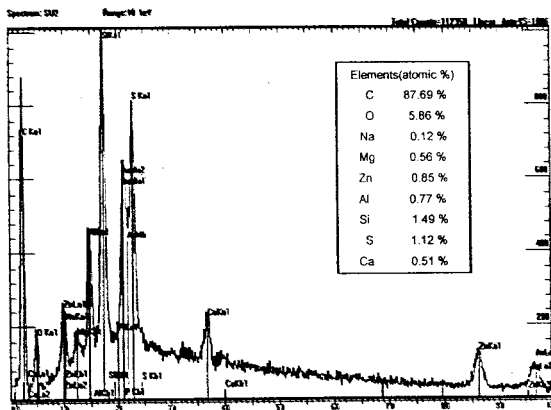
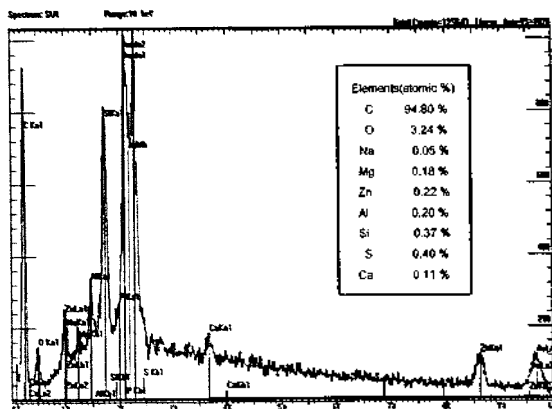


Fig. 6. Weight degradation characteristics of chars after pyrolysis according to plasma input power.
(Tire feed rate : 11 g/min, Plasma gas flow rate : 12 l/min)

Fig. 7은 타이어를 열분해하기 전과 후의 원소들의 구성을 EDS로 살펴 본 결과이다. 열플라즈마에 의해 열분해된 후 탄소를 제외하곤 거의 모든 성분이 감소했다. 분석에 이용한 EDS는 장치의 특성상 탄소 보다 원자량이 작은 원소의 경우 그 검출이 불가능하다. 따라서 중요한 원소인 수소를 검출하지는 못했으나 탄소의 원소비율이 94.80%를 차지하고 있다는 것은 열플라즈마에 의한 열분해가 매우 효과적이며, 남아있는 char성분을 활성탄 또는 카본 블랙으로 재사용할 수 있는 가능성이 있다는 것을 의미한다. 한편 유해성분인 황의 감소도 두드러졌는데 이는 타이어 내부의 산소와 결합하여 SOx가 생성될 수 있다는 가능성이 있지만 그 양은 매우 작은 것으로 보고되고 있으며[13], 타이어 내부의 산소가 탄소와 결합하여 CO나 CO₂로 발생할 가능성도 있기 때문에 크게 염려할 필요는 없을 것으로 판단된다.



(a) before thermal plasma pyrolysis



(b) after thermal plasma pyrolysis

Fig. 7. EDS results of the composition changes of the tire after pyrolysis.

4. 결 론

고온을 그 특징으로 하는 열플라즈마를 이용하여 폐타이어를 열분해한 결과 CH₄, C₂H₂, C₄H₁₀등의 낮은 분자량의 탄화수소가 주성분인 가연성 가스가 발생함을 GC를 이용하여 확인할 수 있었다.

타이어의 공급량이 증가할수록 가연성가스의 구성에서 CH₄의 비율이 증가하였으며, 플라즈마 전력이 증가할수록 C₂H₂가 증가함을 확인하였다. 발생가스는 모든 실험 조건에서 C₄H₁₀ 또는 C₂H₂등 탄화수소가 주를 이루었으며 그 비율은 70% 이상이었다. char의 온도에 따른 질량감소 경향을 TG로 분석하여 열플라즈마 내에서 타이어의 열분해 경향을 간접적으로 유추할 수 있었다. 타이어의 공급량은 플라즈마 전력에 따라 적절한 조절이 필요함을 알 수 있었다. 또한 EDS를 이용하여 열분해 전과 후의 원소의 변화를 살펴 본 결과 탄소가 차지하는 비율은 94%이상이었고 이와 같은 사실로서 타이어를 열분해한 후 생성되는 물질을 활성탄 또는 카본블랙(Carbon black)으로 재사용할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 1996년도 인하대학교의 교내 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] 김승웅, "폐타이어의 자원화를 위한 재활용방안", 월간 타이어 1호, 1998
- [2] 월간 타이어 업무부, "외국의 폐타이어 재활용 현황", 월간 타이어 11-12, 1997
- [3] Guillermo San Miguel, Geoffrey D. Fowler, and Christopher J. Sollars : Ind. Eng. Chem. Res. 37, 2430-2435, 1998
- [4] Akbar A. Merchant and Mark A. Prtrich : AIChE, , Vol. 39, No. 8, Aug 1993
- [5] P.T.Williams, S.Besler, and D.T.Taylor : Fuel, 69, 1474-1482(1990)

- [6] C.Roy : Conservation and Recycling 4 : 203-213(1990)
- [7] Jin Yang, Philippe A. Tanguy, and Christian Roy : AIChE, . Vol.41, No.6, 1500-1512, Jun, 1995
- [8] J.Yang, P.A.Tanguy and C. Roy : Chemical Engineering Science, Vol.50, No.12, pp 1909-1922(1995)
- [9] Edward C. Orr, John A. Burghard, Wisanu Tuntawiroon, Larry L. Anderson, Edward M. Eyring : Fuel Processing Technology, 47, 245-259, (1996)
- [10] Janse A., Dejonge H., Prins W., Vanswaaij W.: Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.37, No.10, pp.3909-3918(1998)
- [11] Masaru Watanabe, Hideyuki Hirakoso, Shuhei Sawamoto, Tadafumi Adschri, Kunio Arai : Proc. of the international Symposium on Supercritical Fluids, 1997, Sendai, Japan
- [12] Sangdo Park and Earnest F. Gloyna : Fuel, Vol.76, No.11, pp.999-1003(1997)
- [13] J. S. Chang, B. W Gu, P. C. Looy, F. Y. Chu, C. J. Simpson : J. Environ. Sci. HEALTH, A31(7), 1781-1799(1996)
- [14] Seundo Kim, Jae K. Park, and Hee-Dong Chun : J. of Environ. Eng. 507-514, Jul 1995
- [15] Marek A. Wojtowicz, and Michael A Serio : CHEMTECH, 48-53, Oct 1996