

폐유허유 열분해유의 타르흡착 특성 연구

김영석, 김용상, 정성욱*, 전병희*, 김성현*

고려대학교 공과대학 환경시스템공학과

*고려대학교 공과대학 화학공학과

Tar-Adsorption Characteristics of the Pyrolyzed Oil from Waste Lubricating Oil

Young-Seok Kim, Young-Sang Kim, Sung-Uk Jung*,
Byung-Hee Chun*, Seong-Hyun Kim*

Dept. of Environ. System Eng., Korea University

Dept. of Chemical Eng., Korea University

서론

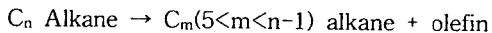
탄화수소 계통의 가연성 폐기물은 전통적으로 매립과 소각에 의해 처리되어 왔으나, 최근에는 석유의 유한성 및 환경문제로 인해 폐유류, 폐플라스틱 등의 폐기물의 재활용에 관한 연구가 환경문제와 더불어 에너지회수의 효과로 큰 관심을 받고있으며 이들을 이용한 재활용에 많은 연구가 진행되어지고 있다. 폐유를 열분해 하여 생성된 재생 연료유는 올레핀과 불안정한 불포화탄화수소를 다량으로 함유하고 있기 때문에^[4], 타르(tar)와 같은 고분자 물질이 형성되어 보일러 등에 사용할 때 파이프의 스케일과 노즐의 막힘을 유발하고, 공기중의 산소와 빠른 속도로 산화되어 오일의 색도가 탁해지게된다. 이러한 문제점을 해결하기위해 타르형성의 속도론적 연구가 선행되어야 하며, 불포화탄화수소류가 재중합하거나 공기중의 산소와 결합하기전에 흡착제를 이용하여 타르유발 물질을 제거함으로써 타르생성을 억제하고 오일의 색도를 개선시킬수 있는 흡착제를 선정하는 것은 열분해유를 실제 사용하기 위해 반드시 해결되어야 할 문제이다. 지금까지 폐유허유 열분해에 대한 속도론적 연구는 다수의 연구자들에 의해 수행되었지만^[2], 열분해유의 안정화 및 타르 생성에 대한 연구는 수행되어진 예가 없다. 본 연구에서는 열분해 재생연료유의 부가가치를 높이고 생성된 열분해유를 장기간 보존하기 위해서 타르 형성 기구(mechanism)에 따른 타르생성억제에 흡착능이 뛰어난 흡착제를 선정하였고 이를 이용하여 타르

흡착의 기구를 제시하였다. 또한 타르를 유발하는 불안정한 물질을 제거함으로써 오일의 산화안정성을 높이기 위한 연구를 수행하였다.

이론

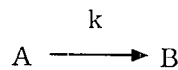
① 폐윤활유의 열분해 생성물

탄화수소로 이루어진 고분자 물질의 분해반응에 대해서는 많은 연구가 진행되었으며, 폐윤활유와 같은 고분자의 열분해 mechanism은 다음과 같이 나타낼 수 있다^[1-5]. 반응성이 높은 올레핀의 재중합으로 타르가 형성된다.



② 타르 생성의 속도 모델

폐윤활유의 열분해 반응으로 생성된 오일에서 타르가 생성되는 과정을 아래와 같은 연속 반응으로 가정하였다.



타르가 생성되는 과정을 위 모델에 적용시키기 위해서 타르의 생성은 비가역적 반응이라는 가정을 하였고 중량법을 이용하여 실험을 수행하였다. 실험데이터와 비교하였을 때 실험차수가 2일 때 99.5%의 높은 신뢰도를 나타내었다. 성분 A는 열분해 생성 오일 중 타르를 유발하는 물질이며 성분 B는 오일 내에서 부유하고 있는 타르 및 침전된 타르이다.

실험

회분식 열분해 반응기에 폐윤활유를 400g 넣고, 반응 온도를 440°C로 하여 열분해 반응을 수행하고 생성된 열분해 오일을 100ml의 비이커에 40g씩 나누어 담았다. 이때 각각의 비이커 아래 부분에는 filter paper를 넣어 두고 침전되는 타르의 양을 측정할 수 있도록 하였다.

모델식에서 A는 타르를 유발하는 출발물질이며, 오일내에서 부유하고 있지만 침전되지는 않은 중간물질과 filter paper에 침전된 타르물질을 합하여 타르성분 B로 정의하였다. n-Hexane을 이용한 용매추출법으로 soluble한 물질을 oil로 정의하였고, insoluble한 물질을 타르로 정의하였다.

이런 과정으로 측정된 A와 B를 제시한 속도 모델은 최소제곱법(least square method)을 이용하여 반응속도 상수를 계산하였다. kinetic 실험을 통하여 타르가 가장 급격히 발생되는 구간을 조사하여 친탄소성물질인 cokes, fly-ash, 활성탄 그리고 zeolite를 이용하여 흡착능

이 가장 뛰어난 흡착제를 선정하였다. 첨가된 물질의 영향을 파악하기 위해 열분해 생성유의 상등액을 채취하여 UV(S-2100 UV/visible spectrometer, SINCO, KOREA)를 이용한 오일의 색도 변화를 측정하였다.

타르를 원소분석기(CHNS-932, LECO, USA)로 분석한 결과 탄소와 산소가 각각 60.05wt%와 31.50wt%이고 H/C 비는 0.67이었다.

결론

① 타르의 생성속도

Fig.1은 폐윤활유를 열분해 했을 때 생성된 오일 내에서 성분 A와 B를 시간 변화에 대해 나타낸 것이다. 성분 A는 시간이 지남에 따라서 급속히 감소하며 B는 7일까지 증가하다가 정상상태에 도달하였다. Levenberg- Marquart 알고리즘을 이용한 nonlinear least-square 방법을 사용하여 열분해 생성유로부터 타르를 생성하는 속도상수 k를 구하였으며, 그 값은 1.9285 day^{-1} 이다.

② 흡착제 선정

Fig.2은 폐윤활유 열분해유에서 타르가 가장 급격하게 생성되는 시간(2, 4day)에 친탄소성 흡착제를 이용하여 타르의 흡착능을 비교한 결과이다. 흡착제는 6~7 mesh로 seiving하였으며 가장 흡착능이 뛰어난 흡착제는 활성탄임을 알 수 있다.

③ UV를 이용한 열분해 생성 오일의 색도 변화

Fig.3에서 제시된 속도 모델에서 불안정한 중간생성물의 중합 및 침전으로 인해 오일의 intensity가 감소할 것으로 예상하였으나, 오일의 산화로 인해 색도가 더욱 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, Fig.4에 보인바와 같이 생성 오일에 활성탄을 첨가하였을 때 오일의 intensity는 흡착제를 첨가하지 않고 타르를 제거한 standard oil에 비하여 산화방지 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국에너지기술연구소의 연구비 지원으로 연구되었으며, 연구비 지원에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Ying Liu, "Characterizaion of tar, char, and gas from pyrolysis of coal asphaltenes", FEUL, 77, 1099~1105(1998)
2. Yoon, W. L., Park, J. S., Jung, H., Lee, H. T., Lee, D. K., "Optimization of pyrolytic coprocessing of waste plastics and waste motor oil into fuel oils using statistical

pentagonal experimental design", FUEL, 77, 809~813(1999)

3. John Scheirs, "Polymer Recycling", JOHN WILEY & SONS, (1998)

4. Yuri V.Kissin, "Primary Products in Catalytic Cracking of Alkanes : Quantitative Analysis" , journal of catalysis 132, 409-421 (1991)

5. 김영석, 김승수, 전병희, 박찬진, 윤왕래, 김성현 : Proceedings of 2000 KICChE Spring Meeting, 6(1), (2000)

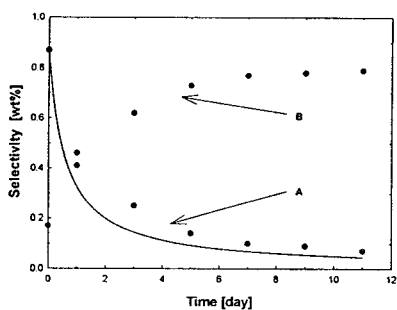


Fig. 1. Selectivity on tar at pyrolyzed oil

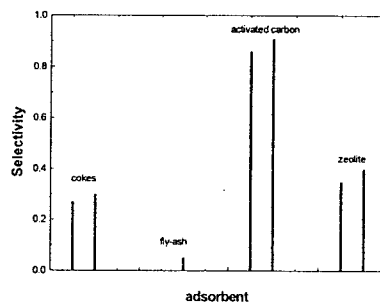


Fig 2. adsorption capability on each adsorbent

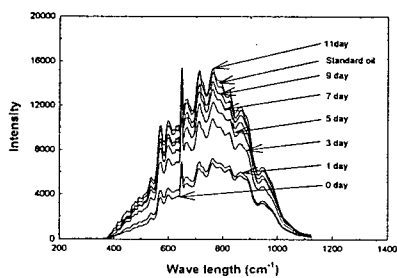


Fig. 3. Effect of intensity on time at pyrolyzed oil

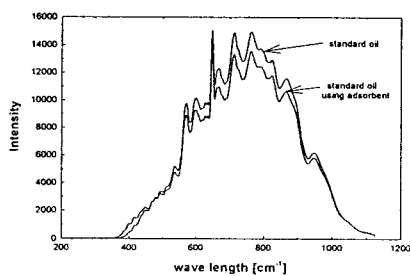


Fig 4. Effect of intensity on activated carbon at pyrolyzed oil