

## 폐윤활유 열분해유의 안정화 특성 연구

김승수 · 김영석\* · 전병희\*\* · 박찬진\*\*\* · 윤왕래\*\*\*\* · 김성현\*\*

동해대학교 환경공학과  
\*고려대학교 환경시스템공학과  
\*\*고려대학교 화학공학과  
\*\*\*시립인천전문대학 환경공학과  
\*\*\*\*한국에너지기술연구소 전환공정연구팀

(2000년 1월 3일 접수, 2000년 3월 17일 채택)

## Stabilization Characteristics of the Pyrolyzed Oil from Waste Lubricating Oil

Seung-Soo Kim · Young-Seok Kim\* · Byung-Hee Chun\*\* · Chan Jin Park\*\*\*  
Wang Lai Yoon\*\*\*\* · Sung Hyun Kim\*\*

*Dept. of Environ. Eng., Tonghae University*  
*\*Dept. of Environ. Systems Eng., Korea University*  
*\*\*Dept. of Chem. Eng., Korea University*  
*\*\*\*Dept. of Environ. Eng., Junior College of Incheon*  
*\*\*\*\*Energy Conversion Team, Korea Institute of Energy Research*

### ABSTRACT

The kinetics of tar formation has been studied experimentally and modeled mathematically for waste lubricating oil after pyrolyzed at batch reactor. And stabilization of pyrolyzed oil has been studied. A combination of series and parallel reaction was assumed for the mechanism of tar formation. From the proposed kinetic model, pyrolyzed oil to tar was found to be rate limiting step for tar formation. It was found that the fly ash and coke had the ability to remove materials of tar formation and to protect oxidation of pyrolyzed oil.

---

Key Words : Pyrolysis, Waste Lubricating Oil, Tar, Lumping Kinetics

## 요 약 문

회분식 반응기에서 폐윤활유를 열분해하였을 때 생성된 오일의 타르생성에 관한 속도연구와 오일의 안정화 연구를 수행하였다. 열분해유에서 타르가 생성되는 과정은 직렬반응과 병렬반응이 결합된 lumped kinetic 모델을 제시하여 실험결과와 비교하였다. 제시된 모델로부터 타르를 생성하는 반응속도 결정단계는 열분해 생성유가 중간반응 단계를 거치지 않고 바로 타르가 되는 경로임을 알 수 있었다. 오일의 안정화를 위해 fly ash와 coke를 첨가하였을 때 타르를 생성하는 물질의 제거 및 산화방지 효과가 큰 것을 확인할 수 있었다.

주제어 : 열분해, 폐윤활유, 타르, 총괄반응속도

### 1. 서 론

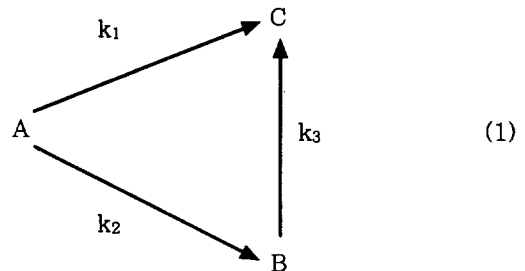
에너지의 효율적인 활용과 환경오염문제를 해결하기 위해 폐유류, 폐플라스틱 및 탄화수소 폐기물의 재활용에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있으며,<sup>1-4)</sup> 그 중에서도 공정이 비교적 간단하고 경제적인 열분해 방법에 대한 관심이 증가되고 있다.<sup>5-7)</sup> 폐유를 열분해하여 생성된 재생연료유는 비점분포로 볼 때 주성분이 나프타 및 경유로 구성되어 있으며 산업용 보일러의 연료로 사용된다. 그러나 열분해 재생연료유는 올레핀과 불안정한 불포화탄화수소를 다량으로 함유하고 있기 때문에, 열분해를 통해 생성된 오일을 장기 보존할 때 불안정한 불포화탄화수소와 미세 부유 탄소 등이 결합하여 타르(tar)와 같은 고분자 물질을 형성하여 보일러 등에 사용할 때 파이프의 스케일과 노즐의 막힘을 유발하는 원인이 되며 공기중의 산소와 접촉할 경우 빠른 속도로 산화되어 오일의 색도는 시간이 경과함에 따라 변하게 된다. 폐유류의 재활용을 위해 가장 이상적인 기술로 평가되고 있는 열분해 공정기술의 보급 및 실용화를 위해서는 열분해 반응과정에서 생성된 올레핀의 재중합과 불안정한 중간물질들의 결합으로 인해 생성되는 타르를 반드시 해결하여야 한다. 또한 열분해 재생연료유의 부가가치를 높이고 생성된 열분해유를 장기간 보존하기 위해서 타르 형성 기구(mechanism)을 이해하고 이에 대한 속도론적 연구가 진행되어야 한다. Liu 등<sup>8)</sup>의 석탄의 액화과정에서 생성되는 타르에 대한 원소분석과 탄소수 분석에 관한 연구결과가 발표되었지만, 타르 생성에

관한 속도론적 연구는 수행되어진 예가 없다. 또한 폐윤활유의 열분해 생성유에 대한 타르 생성과 이에 대한 연구도 전무한 실정이다.

본 연구에서는 폐유의 열분해 생성유로부터 타르가 생성되는 과정에 대한 lumped kinetic 모델을 제시하고 이에 대한 적합성을 검증하기 위한 속도론적 연구를 수행하였다. 또한 표면에 산성 또는 염기성을 띤 미세한 입자 물질을 열분해 생성 오일에 첨가하여 열분해 생성물 내에서 타르를 유발하는 불안정한 물질을 제거하고 오일의 산화안정성을 높이기 위한 연구를 수행하였다.

### 2. 타르 생성의 속도 모델

우선 폐윤활유의 열분해 반응으로 생성된 오일에서 타르가 생성되는 과정을 아래와 같은 연속반응으로 가정하였다.<sup>1,9)</sup>



타르가 생성되는 과정을 위 모델에 적용시키기 위

해 다음과 같은 가정을 도입하였다.

1. 타르의 생성은 1차 반응이다.
2. 반응은 비가역적이다.
3. 성분 A는 열분해 생성 오일이며 성분 B는 오일 내에서 부유하고 있는 타르를 생성하는 중간물질이며 성분 C는 타르이다.

위 식 (1)에서 반응차수가 1차일 때 각 물질의 반응속도는 다음과 같다.

$$\frac{dC_A}{dt} = -(k_1 + k_2)C_A \quad (2)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_2C_A - k_3C_B \quad (3)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1C_A + k_3C_B \quad (4)$$

여기서  $C_A$ ,  $C_B$ 와  $C_C$ 는 각각 반응물의 농도, 타르를 생성하는 중간물질의 농도 및 타르의 농도이며,  $k_1$ 은 열분해 생성유로부터 바로 타르로 생성되는 반응속도 상수이고  $k_2$ 는  $C_B$ 의 반응속도상수이며,  $k_3$ 는 열분해 생성물  $C_C$ 의 반응속도상수이다.

식 (2), (3), (4)를 시간과 반응속도상수를 함수로 하는 각 물질의 농도로 나타내면 다음과 같다.

$$C_A = C_{A_0} e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (5)$$

$$C_B = C_{A_0} k_2 \left( \frac{e^{-(k_1 + k_2)t}}{k_3 - (k_1 + k_2)} - \frac{e^{-k_3 t}}{k_3 - (k_1 + k_2)} \right) \quad (6)$$

$$C_C = C_{A_0} \left[ 1 - e^{-(k_1 + k_2)t} - k_2 \left( \frac{e^{-(k_1 + k_2)t}}{k_3 - (k_1 + k_2)} - \frac{e^{-k_3 t}}{k_3 - (k_1 + k_2)} \right) \right] \quad (7)$$

제시된 식 (1)로부터 반응차수가 1차일 때 전개한 식 (5), (6), (7)을 이용하면 시간변화에 대한 각 물질의 전환율을 계산할 수 있다.

### 3. 실험방법

폐윤활유 열분해 생성 오일 내의 타르 생성에 관해 제시된 속도 모델의 적합성을 판단하고 열분해 생성유에 존재하는 불안정한 중간물질을 제거하기 위해 다음과 같은 방법으로 실험을 수행하였다.

우선 회분식 열분해 반응기에 폐윤활유를 400g 넣고, 반응기의 온도를 440℃로 설정하였다. 상온에서 설정온도 440℃까지 10℃/min으로 42분 동안에 상승시켰으며 승온과정과 설정온도에서 생성된 열분해 오일을 100 mL의 비이커에 40 g씩 나누어 담았다. 이때 각각의 비이커 아래 부분에는 filter paper를 넣어 두고 침전되는 타르의 양을 측정할 수 있도록 하였다. 그리고 앞에서 제시한 속도 모델을 적용하여 각각의 성분 A, B, C는 다음과 같이 측정하였다.

폐윤활유의 열분해 생성 오일은 분해반응에 의해 H/C의 비가 줄어들게 된다. 따라서 탄소와 탄소간의 이중결합을 가진 불안정한 물질들이 다량으로 생성되며, 이런 물질들은 다른 라디칼들과 쉽게 반응하여 타르를 생성한다. 본 연구에서는 이와 같이 타르를 유발할 수 있는 물질들을 불안정한 물질(A)로 정의하였다. 또한 중간생성물(B)은 불안정한 물질들이 결합하여 오일 내에 부유하고 있지만 침전되지 않는 물질로 정의하였다. 생성 오일 중의 불안정한 물질(A)은 충분한 시간(30day)이 지난 후, 불안정한 물질간의 반응에 의해 타르 생성이 모두 종결되었다고 가정하고 측정하였다. 즉, filter paper에 침전된 타르의 양과 filter paper에 침전되지 않고 오일 내에 부유하고 있는 타르의 중간생성물(B)의 양은 핵산을 이용한 여과와 추출법으로 질량을 측정하였으며, 각각의 질량의 합으로부터 타르(C)의 무게를 측정하였다.

이런 과정으로 측정된 A, B 및 C와 제시한 속도 모델은 최소제곱법(least square method)을 이용하여 반응속도 상수를 계산하였다. 열분해 생성유에 존재하는 불안정한 중간물질을 제거하기 위해 fly ash와 열분해 반응과정 중에 생성된 coke를 3 wt% 첨가하였으며, 첨가된 물질의 영향을 파악하기 위해 열분해 생성유의 상등액을 채취하여 UV(S-2100 UV/visible spectrometer, SINCO, KOREA)를

Table 1. Elemental analysis of tar

Element (wt%, daf)				
C	H	N	S	O
60.05	3.39	1.42	3.64	31.50

이용한 오일의 색도 변화를 측정하였다.

Table 1은 폐윤활유의 열분해유에서 생성된 타르를 채취하여 핵산으로 타르 표면에 묻은 오일을 충분히 여과시킨 후 원소분석(CHNS-932, LECO, USA)을 한 결과이다. 분석결과 탄소와 산소가 각각 60.05 wt%와 31.50 wt%이고 나머지 성분은 황, 수소, 질소 원소로 구성되어 있다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 타르의 생성 속도

Fig. 1은 폐윤활유를 열분해했을 때 생성된 오일 내에서 성분 A, B와 C를 시간 변화에 대해 나타낸 것이다. 성분 A는 시간이 지남에 따라서 급속히 감소하며 C는 5일까지 급속히 증가하다가 그 이후부터는 증가율이 감소하였다. 앞에서 제시한 식 (5), (6), (7)과 실험결과로부터 Levenberg-Marquart 알고리즘을 이용한 nonlinear least-square 방법을 사용하여 열분해 생성유로부터 타르를 생성하는 속도상수  $k_1$ ,  $k_2$ 와  $k_3$ 를 구하였으며, 그 값은 각각 0.2774, 0.1515 및 0.0959  $\text{day}^{-1}$ 이다. 여기에서

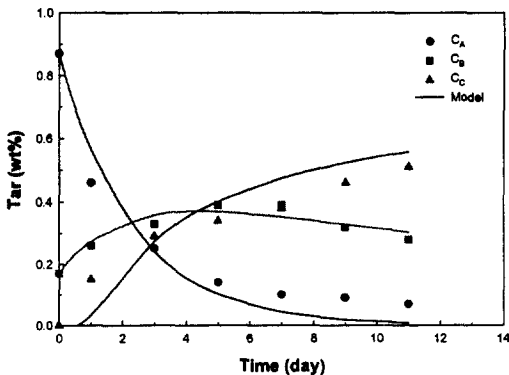


Fig. 1. Selectivity on tar in pyrolyzed oil.

제시된 모델로부터 타르가 생성되는 주반응 경로는 열분해 생성유가 중간반응 단계를 거치지 않고 바로 타르가 되는 경로임을 알 수 있다. 실험값과 제시된 모델로부터 전개한 식과의 상관관계는 약 95%로 매우 높게 나타나 폐윤활유로부터 생성된 열분해유 중에서 타르가 생성되는 과정은 제시된 모델로 비교적 잘 표현됨을 확인할 수 있다.

### 4.2. 열분해 생성 오일의 색도 변화

UV의 파장을 200~1200 $\text{cm}^{-1}$ 로 증가시키면서 일정한 시간간격으로 열분해 생성유의 absorbance를 측정하였다. 생성유의 absorbance 변화는 Fig. 1의 결과로부터 오일 중에서 타르의 생성량이 거의 정상 상태에 도달하는 10일 동안 측정하였다. UV로 측정할 때 열분해 생성 오일을 핵산과 1:150의 비율로 희석시켰다. Fig. 2는 열분해 생성 오일의 시간에 따른 intensity 변화를 나타낸 것이며 0 day는 폐윤활유를 열분해한 후 오일의 intensity이며, standard oil은 오일 내에서 타르의 생성량이 거의 변화가 없을 정도의 시간이 지난 후 pore size가 0.45  $\mu\text{m}$ 인 filter paper를 이용하여 여러 번 여과를 한 후 오일 내에 존재하는 부유물질을 모두 제거한 후 오일의 intensity이다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 시간이 지남에 따라 오일의 intensity는 증가하였으며, Fig. 1에서도 열분해 생성유 중에서 타르 및 타르를 생성하는 중간물질은 시간이 지남에 따라 증가하였다. 따라서 열분해 생성유를 UV를 이용하여 absor-

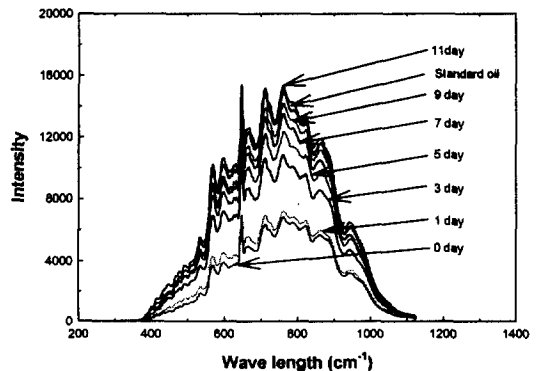


Fig. 2. Effect of intensity on time in pyrolyzed oil.

bance를 측정할 경우 intensity의 감소를 기대할 수 있으나 분석결과는 이와 상반되는 결과를 나타냈다. 이것은 열분해 과정에서 생성된 오일 중 불안정한 작용기를 가지고 있는 물질들이 시간이 지남에 따라 산소와 접촉하여 산화가 진행됨으로 인해 오일의 색도가 증가하여 UV 측정시 intensity가 증가하였기 때문으로 판단된다.

열분해 생성 오일에서 타르제거 및 색도를 개선시키기 위해 fly ash와 폐윤활유의 열분해 과정에서 생성되는 코크(coke)를 채취하여 열분해 생성유에 첨가하였다. Fig. 3은 앞에서 설명한 standard oil과 폐윤활유의 열분해 반응 후 생성된 오일을 3일이 지난 후의 오일과 fly ash와 코크를 각각 첨가하고 3일이 지난 오일의 UV 분석 결과이다. 3일이 지난 후 fly ash와 코크를 첨가한 열분해 생성유의 경우 intensity가 급격하게 감소한 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 열분해 생성 오일 내에서 불안정한 중간생성물의 반응이 모두 종결된 후에 pore size가 0.45 $\mu$ m인 filter paper를 이용하여 타르 및 타르를 유발하는 중간물질을 모두 제거한 후 fly ash와 코크를 첨가하여 intensity를 비교한 결과이다. Fly ash를 첨가했을 경우 약 9%, coke의 경우 약 6%의 intensity가 감소하였다. 따라서 타르를 생성하는 중간물질이 완전히 제거되고 생성유가 충분히 산화된 경우 fly ash와 coke를 첨가하여도 색도 개선효과가 크게 나타나지 않는 것을 실험 결과로부터 확인할 수 있다.

Fig. 5는 fly ash의 X-ray 분석 결과를 나타낸 그림이다. 분석 결과 fly ash 상 내에는 Si와 Ca이 상당부분 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 무기물이 다공성의 fly ash 상에 고르게 분포하면서 열분해 과정중에 생성되어 타르를 유발하는 물질들을 흡착하여 타르 유발물질 제거 및 색도 개선효과에 기여하는 것으로 판단된다.

폐윤활유를 열분해하면 반응물은 계속 분해반응이 진행되면서 H/C비가 줄어 들게 되며 최종적으로는 반응기내에 코크 성분만 남게 된다. Table 2는 폐윤활유의 열분해 반응 후 생성된 코크중 무기물만을 대상으로 원소분석한 결과로, 각 원소들은 3번씩 분석하여 평균값을 나타낸 것이다. 자동차용 윤활유는 엔진 내 실린더의 고온·고압의 조건하에서 윤활

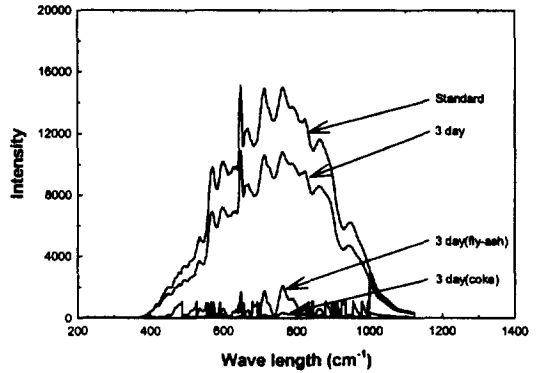


Fig. 3. Effect of intensity on fly ash and coke in pyrolyzed oil.

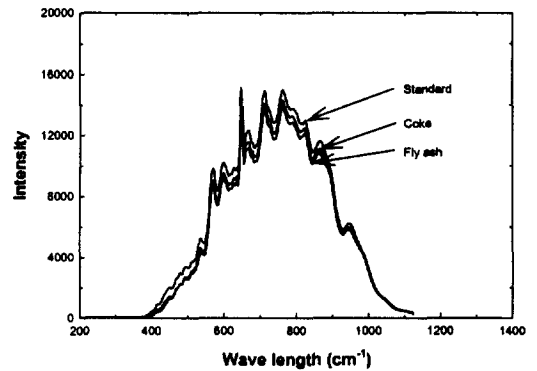


Fig. 4. Effect of color removal on fly ash and coke in pyrolyzed oil.

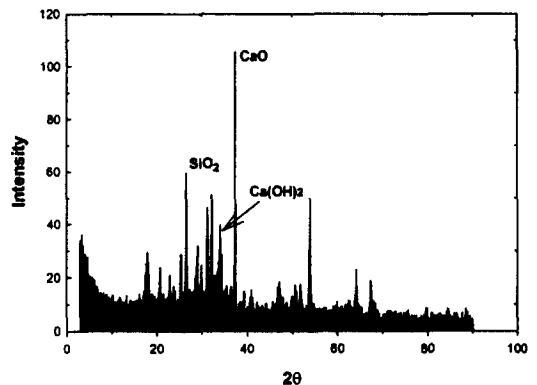


Fig. 5. X-ray diffraction of fly ash.

작용을 위해 사용된다. 따라서 윤활유의 산화방지와 내마모성을 향상시키기 위해서 Ca, Mg, Zn, Na, Cu 등의 금속이온이 첨가된다. 코크 원소분석 결과 대부분 이들 금속성분이며, Fe은 실린더의 마모에

Table 2. Concentration of elements from coke (ppm)

Elements	Ave.	SD.
Cr	24.89	1.37
Zn	35700	20.49
Cd	< 5	-
Pb	< 5	-
Ni	< 5	-
Fe	379.0	4.24
Mn	13.69	1.11
Mg	1333	6.67
Cu	983.2	4.02
Al	85.88	3.05
Ca	4272	9.27
Na	646.6	2.73
Li	< 5	-
Mo	47.92	2.49

의해 떨어져 나온 것으로 생각된다. 이런 금속 성분들이 fly ash 경우와 마찬가지로 다공성을 가진 코크에 고르게 분포하면서 열분해 생성유에서 타르를 유발시키는 물질을 흡착하여 제거하고 색도 개선에도 크게 기여하는 것으로 판단된다.

실험 결과로부터 폐윤활유를 열분해하여 연료로 사용 가능한 열분해유를 제조하였을 때 열분해 과정에서 생성된 불안정한 물질로 인해 실제 연료로 사용하고자 할 경우 관내의 스케일링 및 노즐의 막힘 현상을 일으키는 타르 유발물질을 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 판단된다.

## 5. 결 론

폐윤활유를 열분해하여 생성된 오일의 타르 생성 속도와 생성유에 fly ash와 코크를 첨가하였을 때의 intensity 변화에 대한 연구를 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) 폐윤활유의 열분해 반응을 통해 생성된 열분해유는 불안정한 물질을 다량 함유하고 있으며 불안정한 물질의 재중합으로 생성되는 타르는, 타르를 생성하는 중간물질과 타르를 lumping 하여 연속반응으로 나타낼 수 있다. 제시된 모델에서 반응속도 상수  $k_1$ ,  $k_2$ 와  $k_3$ 는 각각

0.2774, 0.1515 및 0.0959  $\text{day}^{-1}$ 이며, 타르를 생성하는 반응속도 결정단계는 열분해 생성유가 중간반응 단계를 거치지 않고 바로 타르가 되는 경로를 알 수 있었다.

- 2) 제시된 속도 모델에서 불안정한 중간생성물 ( $C_B$ )의 중합으로 인해 오일의 intensity가 감소할 것으로 예상하였으나, 오일의 산화로 인해 색도가 더욱 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 생성 오일에 fly ash와 코크를 첨가하였을 때 타르를 생성하는 물질의 제거와 산화방지 효과가 큰 것을 확인할 수 있었다.

## 사 사

본 연구는 한국에너지기술연구소의 연구비 지원으로 수행되었고, ICP-ARE는 기초과학지원센터에서 분석하였으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

## 기 호 설 명

- A : pyrolyzed oil, g  
 B : intermediate materials for tar formation, g  
 C : tar, g  
 $k_1, k_2, k_3$  : reaction rate constant,  $\text{day}^{-1}$   
 $C_A$  : concentration of tar in the pyrolyzed oil, g  
 $C_B$  : concentration of intermediate materials, g  
 $C_C$  : concentration of tar, g  
 $C_{A0}$  : initial concentration of tar in the pyrolyzed oil, g

## 참 고 문 헌

1. 김승수, 폐윤활유 및 플라스틱 혼합물의 열분해 반응 특성 연구, 고려대학교 박사학위논문(2000).

2. 김승수, 윤왕래, 김성현, "회분식 반응기에서 폐윤활유의 열분해 특성," *화학공학*, **37**(6), 828~833(1999).
3. Johanner Brandrup, *Recycling and Recovery of Plastics*, Hanser Publishers(1996).
4. John Scheirs, *Polymer Recycling*, JOHN WILEY & SONS(1998).
5. Liou, T. -H., Chang, F. -W., Lo, J. -J., "Pyrolysis Kinetics of Acid-Leached Rice Husk," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 568~573(1997).
6. Williams, E. A., Williams, P. T., "The Pyrolysis of Individual Plastics and a Plastic Mixture in a Fixed Bed Reactor," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **70**, 9~20(1997).
7. 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*, **78**, 809~813(1999).
8. Liu, Y., Hodek, W. and van Heek, K. H., "Characterization of tar, char and gas from pyrolysis of coal asphaltenes," *FUEL*, **77**(9), 1099~1105(1998).
9. Kim, S. -S., Kim, S. H., "Pyrolysis Kinetics of Waste Lubricating Oil," *FUEL*, in press(2000).