

폐윤활유 연속 주입식 열분해 반응기에서 생성되는 탄소 침적체의 특성

김관문 · 김영석* · 정성욱** · 김성현***†

고려대학교 환경시스템공학과, *공학기술연구소, **화학공학과

136-709 서울시 성북구 안암동 5가 1

(2002년 5월 15일 접수, 2002년 9월 25일 채택)

Characteristics of Deposited Carbon on the Pyrolysis Reactor Wall with Continuous Feeding of Waste Lubricating Oil

Kwan Moon Kim, Young Seok Kim*, Seong Uk Jeong** and Sung Hyun Kim***†

Department of Environmental System Engineering, *Research Institute of Engineering and Technology,

**Department of Chemical Engineering, 5-ka, Anam-dong, Sungbuk-ku, Seoul 136-701, Korea

(Received 15 May 2002; accepted 25 September 2002)

요 약

열분해 공정은 석유화학 제품의 폐기물을 원료로 회수할 수 있는 친환경적이고 경제적인 공정이다. 그러나 열분해 공정 시 반응기 벽면에 발생하는 탄소침적 현상은 열분해 공정의 단점으로서 반응기 내 열전달 저하 및 금속의 산화와 부식을 유발하여 반응의 효율을 떨어뜨리게 된다. 그러므로 본 연구에서는 윤활기유, 윤활유, 그리고 폐윤활유 시료를 이용하여 연속주입식 열분해 반응기에서 생성되는 탄소 침적현상에 대하여 연구하였다. 특히 무기물이 탄소침적에 미치는 영향, 반응기 재질, 조업조건(온도)의 변화에 의한 탄소침적 생성에 관한 연구를 하였다. Zn, Ca은 탄소침적을 증가시켰으며 황 성분은 탄소침적을 억제하는 효과가 있었다. 한편 Fe 재질의 반응기는 철의 산화로 인하여 탄소침적이 증가하는 경향을 나타낸다.

Abstract – Pyrolysis is an environmental and economical process, through which fuel oil may be obtained and waste polymers may be recycled. However, the carbon deposition, which forms to depths of several mm, reduces heat transfer and limits operation time and decreases the reactor efficiency by way of corrosion and oxidation of the reactor. In this study, experiments were focused on examining how the carbon deposition is generated in the continuous pyrolysis reaction by feeding base lubricating oil, lubricating oil and waste lubricating oil. Moreover, effects of minerals, reaction temperature, additives and feeding rates on carbon deposition were examined. Zinc and calcium increase the coke formation, but sulfur additives in feed suppress the carbon deposit. Iron material in the pyrolysis reactor shows that coke formation increases with iron oxidation.

Key words: Pyrolysis, Carbon Deposition, Mineral, Waste Lubricating Oil

1. 서 론

과학기술은 인간의 풍요롭고 편리한 생활의 추구하고 더불어 더욱 발전하고 있다. 특히 석유공업화학의 발전은 인류에게 에너지원뿐만 아니라 윤활유, 플라스틱 등 일상생활에 필요한 엄청난 물질적 혜택을 주었다. 그러나 이와 비례하여 발생되고 있는 가연성의 탄화수소폐기물은 자연적으로 분해되지 않으므로 토양오염 등의 문제를 야기시키며, 매립이나 소각 처리 시에는 일산화탄소, 다이옥신 등의 유해 가스 배출 등의 2차 환경오염원을 발생시킨다[1-4]. 그러므로 탄화수소 폐기물의 환경 친화적 처리방안의 제시가 시급한 실정이다. 그 중 하나의 처리 방법으로 주목받고 있는 열분해 공정은 매립이나 소각에 비하여 2차 오염원을 발생시키지 않는 방법으로서 많은 연구가 진행되어지고 있다[5-8].

열분해는 고에너지 열원을 이용하여 탄화수소 폐기물의 C-C, C=C 또는 C-H 등의 결합을 끊어줌으로써 휘발유, 경유 등의 연료로 사용할 수 있는 액상의 열분해유를 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 몇몇 열분해 공정의 단점으로 인하여 실용화에는 성공하지 못하고 있는 실정이다. 그 단점으로서 과다한 에너지 소모로 인한 비경제성, 열분해 반응기내의 탄소 침적현상 발생 등이 있으며 그 중 탄소 침적현상으로 인하여 일정시간 조업 후 반응기내에 생성된 탄소 침적체를 제거하기 위한 추가적인 공정이 필요한 실정이다[9].

탄소 침적 현상은 반응기 벽면에 국부적으로 공급된 고에너지가 고분자 주사슬의 탄소와 탄소간 결합을 끊는 대신 탄소 주위의 치환체들을 분해시킴으로써 불안정해진 탄소들이 서로 뭉쳐져 덩어리를 형성하는 현상을 의미한다. 탄소침적체는 탄소가 네트워크 구조로 연결되어 있으며 약간의 수소를 포함하고 있는데, 대부분의 열분해 반응기는 벽면 가열을 통한 간접가열 방식으로 열을 공급해 주기 때문에 탄소 침적체는 반응기 벽면에서 성장하기 시작하여 시간이 지남에 따라 벽면을 완전

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kimsh@korea.ac.kr

히 뒤덮어 버리게 된다. 이렇게 벽면을 덮어버린 침적체는 반응기의 열 전달과 유동흐름을 저해함으로써 고온과 균일한 혼합상태를 필요로 하는 열분해 반응이 더 이상 진행되지 못하도록 만드는 결과를 초래한다 [10]. 따라서 탄소 침적체가 생기는 근본적인 원인을 규명하고 이를 최소화할 수 있는 방안을 찾아내는 것이 무엇보다도 중요한 일이다. 현재까지 폐윤활류, 타이어, 플라스틱의 열분해 공정에 대한 분해속도에 대한 연구와 열분해유의 정제 및 고품질화에 대한 연구 결과는 다수의 연구자들에 의해 보고 되었으나[11-15], 반응기내에 생성되는 탄소 침적체의 특성 및 생성 억제에 관한 연구 결과는 잘 알려지지 않았다. 그러므로 본 연구에서는 윤활기유, 윤활유 그리고 폐윤활유를 이용하여 관형 반응기 내에 발생하는 탄소 침적체의 원인을 규명하기 위하여 온도에 따른 탄소 침적의 영향, 반응물 속에 포함 된 무기물의 영향, 반응기 재질에 따른 탄소 침적의 영향, 유속에 의한 영향 등을 실험적으로 확인하였다.

2. 실험방법

2-1. 반응물

일반적으로 자동차용 폐윤활유는 운전자가 윤활유 교체 시 자동차 정비소에서 일괄적으로 수집이 된다. 폐기물의 특성상, 이러한 폐윤활유는 윤활유의 제조회사 및 사용기간에 따라 그 물성이 모두 다르다. 그러므로 본 연구에서는 열분해 반응물로 윤활기유, 윤활유 그리고 폐윤활유를 사용하였다. 윤활기유(SK Yubase-4)는 윤활유의 원료물질로서, 윤활작용을 개선시키기 위한 무기 및 유기첨가제가 주입되지 않은 오일이므로 순수한 탄화수소로 구성되어있다[16]. 윤활유는 윤활기유에 윤활작용 개선을 위한 각종 기능성 첨가제가 첨가된 오일이며 SK의 ZIC-A를 사용하였다. 또한 폐윤활유는 자동차 정비업체에서 수집하였으며, Table 1에 물성을 나타내었다.

2-2. 실험장치

윤활기유, 윤활유, 폐윤활유를 이용한 탄소 침적현상 연구를 위하여 연속 주입형태의 반응기를 사용하였다. 일반적으로 탄화수소 열분해 반응의 반응속도는 반응온도, 체류시간에 가장 큰 영향을 받는 것으로 보고 되고 있으므로[17-18], 본 연구에서는 반응온도, 금속과 무기물 첨가제의 영향, 유속과 플라스틱 혼합이 탄소 침적체 형성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 2 종류의 반응기를 사용하였다. 유속과 플라스틱 혼합 효과에 대한 영향은 반응기내에 있는 열분해 물질의 환류 및 고체상태의 플라스틱 시료를 액상으로 만들기 위한 예열과정 등이 필요하므로 별도의 장치를 사용하였다. Fig. 1은 탄소침적체 형성에 온도 및 첨가제가 미치는 영향을 조사하기 위하여 본 연구에서 사용한 반응기이다. 반응 시료는 액체 주입용 펌프(Cole Parmer Peristaltic 7518-00)를 이용하

여 1 g/min의 속도로 주입하였으며, 고정된 주입속도는 반응물이 반응기내에서 충분히 열분해 될 수 있는 체류시간을 갖도록 계산되었다. 반응기는 길이 1 m, 내부 지름 10.45 mm, 외부지름 12.45 mm의 stainless steel 또는 hastalloy 재질의 반응기를 사용하였으며, 관 내부를 기계적인 세척 과정을 통하여 오염 물질을 제거 후 반응을 진행하였다. 여러 연구자들에 의해 폐윤활유의 열분해 반응은 400 °C 부근에서 진행되어 지는 것으로 보고 되어져 왔으나[19] 본 연구의 목적은 생성된 열분해유의 분석이 아니라 반응기 내의 탄소침적현상의 규명이므로 반응온도를 최적 열분해 온도보다 높은 500 °C와 600 °C로 설정하여 탄소 침적 현상이 빠르게 진행되도록 유도하였다. 탄소침적체의 양은 반응 후 반응기를 분리하여 측정하였다. 히터에는 두 개의 열전쌍을 반응기 벽면에 설치하여 반응기 벽면의 온도를 일정하게 유지하도록 하였다. Fig. 2는 유속 및 폴리머의 영향에 따른 탄소 침적 영향을 살펴보기 위한 실험장치로 환류 장치 및 예열기를 포함하고 있다. 윤활유와 폴리머는 예열기에서 350 °C에서 30분간 가열되어 완전히 액상으로 전환된 후 반

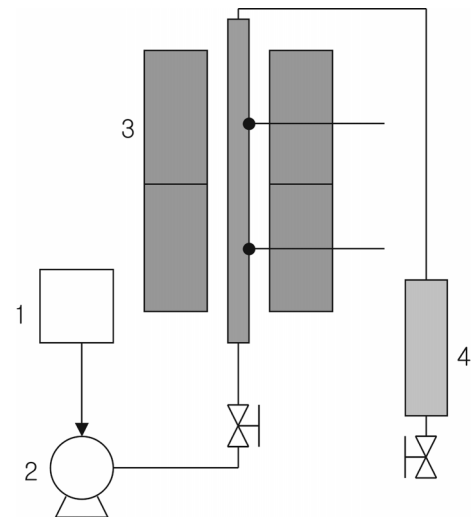


Fig. 1. Schematic diagram of pyrolysis reaction system.

1. Liquid reservoir
2. Pump
3. Heater
4. Condenser

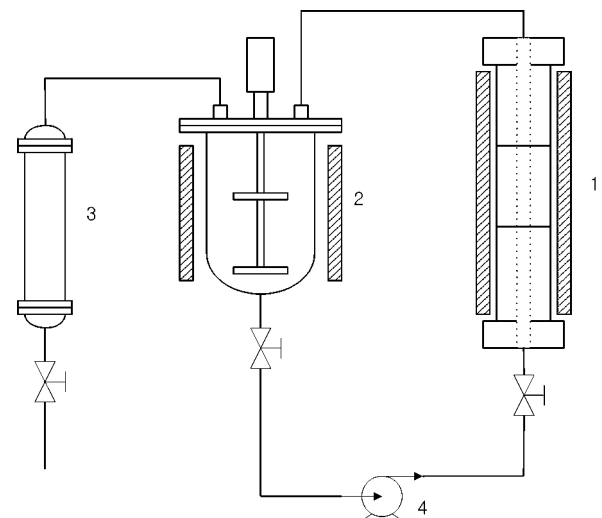


Fig. 2. Schematic diagram of pyrolysis system with a reflux unit.

1. Tubular reactor
2. Feed tank
3. Condenser
4. Feed pump

Table 1. Properties of waste lubricating oil

Analyses	Values
Elements(wt%)	
C	81.50
H	11.95
N	0.12
S	0.19
Ash	0.63
Dynamic viscosity(m ² /sec)	0.50
Density(20 °C, g/cm ³)	0.8797
Specific gravity(15.6/4)	0.8833
Paraffin(wt%)	58
Naphtha(wt%)	42

응기에 주입되었다. 이 때 반응온도는 600 °C로 유지하였으며 열분해된 후 증발된 가스들은 시료탱크로 환류되었다. 이 때, 분해되지 않은 액상 물질은 다시 시료탱크로 들어가서 반응기로 재 주입되며, 가스 생성물은 응축기를 통과하면서 응축되어 액상의 열분해유를 얻을 수 있었다. 유속 및 폴리머의 영향은 체류시간을 6시간으로 하여 반응기 벽면에 생성되는 탄소침적 현상을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 온도와 무기물의 영향

반응온도 및 시료에 포함된 무기물이 탄소 침적에 미치는 영향을 파악하기 위하여 윤활기유, 윤활유 그리고 폐윤활유의 시료를 이용하여 반응을 수행하였다. 500 °C, 600 °C의 온도에서 2시간의 체류시간동안 생성된 탄소침적체의 양을 반응기 중량변화를 통하여 측정하였다. Fig. 3, 4는 각각 500 °C, 600 °C에서 생성된 탄소침적체의 양을 보여준다. 윤활기유는 무기물이 첨가되어지지 않은 순수한 탄화수소로서, 500 °C에서 윤활기유를 열분해하였을 때 탄소 침적체는 거의 발생하지 않지만 600 °C에서는 상당량의 탄소 침적체가 급격하게 생성됨을 확인할 수 있다. 이것은 순수 탄소와 수소로만 구성된 탄화수소도 과잉으로 공급되는 온도의 영향으로 탄소침적체를 형성함을 보여주며, 이러한 탄소 침적체는 C-C 또는 C-H 결합이 끊어지면서 발생한 라디칼들에 의하여 생성된 올레핀이나 방향족 화합물들의 재증합에 의해 생성된 것으로 판단된다[9].

또한 윤활유와 윤활기유의 탄소 침적 결과를 비교해 보면 윤활기유에서 탄소 침적량이 낮게 나타나는 것을 알 수 있다. 윤활유는 윤활기유에 윤활성능을 향상시키기 위한 소량의 무기 첨가제가 첨가되어 있으

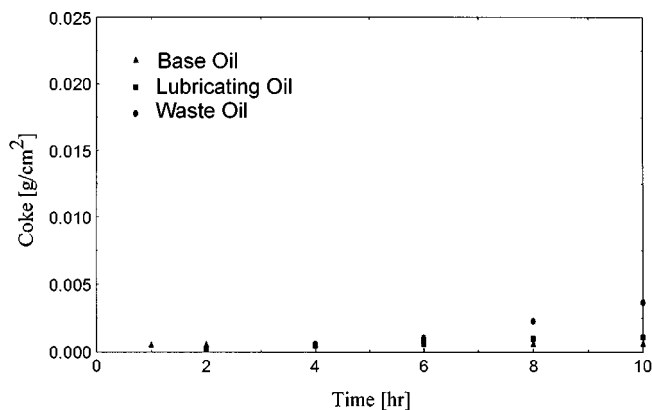


Fig. 3. Coke deposition of different oils at 500 °C.

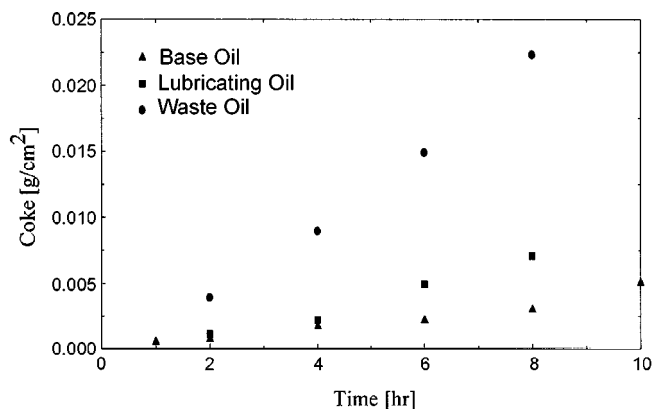
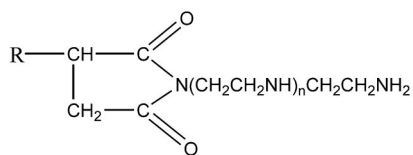
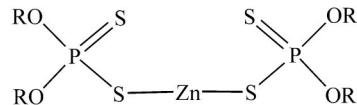


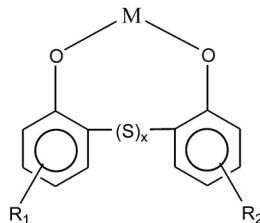
Fig. 4. Coke deposition of different oils at 600 °C.



(a) Polyisobutenyl succinimide



(b) Zinc Dialkyldithiophosphate (dialkylphosphorodithioate)



(c) Phenate

Fig. 5. Structures of main lubricating oil additives.

므로, 이러한 무기물들이 탄소 침적체 형성 및 응집의 핵으로 작용한 것으로 판단된다[9]. 이러한 첨가제들 중에 몇 가지는 Fig. 5에서와 같이 고리 구조를 가지고 있어서 탄소 침적 형성을 증가시키는 것으로 예상된다. 직쇄구조를 가지고 있는 윤활기유에 비하여 윤활유 열분해 시 탄소 침적의 증가는 첨가제들의 영향으로 예상되며 이는 방향족 화합물, 이중결합과 같은 물질이 탄소 침적 전도체와 비슷한 구조를 가지므로 탄소 침적 현상을 증가시킬 것으로 생각된다.

이러한 자동차용 윤활유는 일정기간 사용된 후 다양한 물성을 가진 폐기물로 버려지게 된다. 윤활유에 비하여 폐윤활유는 각각의 제조업체, 사용기간 그리고 자동차의 종류 등에 의하여 그 물성이 각각 다르지만, 폐기물 수집의 특성 상 하나의 장소에 수집되어 처리되어진다. 본 실험에서 사용된 폐윤활유 역시 자동차 정비소에서 수집된 것을 사용하였다. 폐윤활유는 윤활유가 엔진에서 윤활작용 후 엔진 마모나 외부 오염 물질의 유입 등으로, 약간의 성분변화가 발생한다. 엔진에서 사용 후 열 및 기계적인 마찰로 탄소 결합이 끊어지게 되고 엔진 마모 등으로 인하여 금속 성분들이 윤활유 내부에 존재하게 된다. 이러한 금속 물질은 윤활유에 포함되어 있는 첨가제와 더불어 열분해 반응 시 탄소 침적을 가속시키게 된다. Table 2는 폐윤활유 내에 존재하는 오염 성분에 대하여 나타내었다. 폐윤활유에서 검출되는 Fe와 Zn는 탄소 침적을 증가시키는 물질로 보고 되어진 바 있다[10]. Fe는 금속 원소 자체보다는 FeO 등으로 산화되어 산 촉매 역할을 하면서 탄소 침적을 빠르게 증가시키는 것으로 보고 되었다[10].

3-2. 폐윤활유내에 존재하는 무기물 성분의 영향

폐윤활유에는 윤활유 첨가제 및 엔진 마모 등으로 인한 무기 물질이 포함되어있다. 윤활유 첨가제의 경우 20 wt% 정도가 포함되는데 이 중에는 Zn, Cd, Pb, P, S 등이 포함되어 있으며 엔진 마모나 외부 유입으로 인하여 Fe, Cr 등이 존재하게 된다. ASTM D482의 방법을 사용하여 폐윤활유내에 존재하는 유기 물질을 완전히 소각하였을 때 존재하는 무기물은 약 1 wt%이므로, 무기물이 탄소 침적현상에 미치는 영향을 파악하기 위해서 윤활기유에 1 wt%의 무기물을 첨가하여 실험을 실시하였다. 폐윤활유에 존재하는 무기 원소의 ICP 분석 결과를 Table 3에 나타내었으며 이 중에서 가장 많은 양을 차지하고 있는 Zn과 Ca를

Table 2. Pollutants of waste lubricating oil

Minerals	Conc.(ppm)		Pollutant sources
	Ranges	Average	
Metals			
Barium	10-1630	820	Additive package
Aluminum	4-41	23	Engine wear
Calcium	969-3986	2478	Additive package
Cadmium	1	1	Outside sources
Chromium	8-65	37	Engine wear
Copper	0-430	215	Engine wear
Iron	10-750	380	Engine wear
Lead	1-13885	6943	Additive package
Magnesium	3-999	501	Additive package
Manganese	1-420	211	Engine wear
Nickel	0-5	3	Engine wear
Vanadium	0-13	7	Engine wear
Zinc	20-2500	1260	Additive package
Non metals			
Bromine	9-430	2201	Additive package
Chlorine	300-3000	1650	Additive package
Nitrogen	300-6000	3150	Additive package
Phosphorus	15-1500	758	Additive package
Sulfur	1300-12000	6650	Additive package
Semivolatile organics			
Phenol	10-25		Base stock/Outside sources
Pyrene	30-45		Base stock
Benz anthracene	18-20		Base stock
Benzo pyrene	5-610		Base stock
PCB	2-8		Outside sources
Nitrosoamines			Base stock
Chrysene			Base stock
Benzo phenanthrene			Base stock

Table 3. Minerals in waste lubricating oil

Content	Capacity (ppm wt)
Al	8.5
P	600.0
K	13.0
Ca	1100.0
Cr	4.0
Mn	3.6
Fe	76.0
Ni	4.0
Zn	770.0
Sn	1.8
Pb	11.0
Mg	370.0
Si	22.0

대상으로 하여 실험을 수행하였다. Zn과 Ca는 윤활유 첨가제에 포함되어 있는 물질로 매우 여러 가지 구조를 가진 화합물의 형태로 존재하지만 엔진 내에서 산화로 인하여 산화 금속 형태로 존재하는 양이 많아 ZnO와 CaO를 이용하여 무기물의 탄소 침적에 미치는 영향을 확인하였다. CaO와 ZnO에서의 탄소 침적 결과를 Fig. 6에 나타내었다. CaO는 탄소 침적 시 반응기 벽면에 잘 흡착이 되며 흡착된 상태에서 탄소 침적을 증가시키는 촉매제와 같은 역할을 하게 된다. Zn는 납사 열분해 시 탄소 침적을 약간 증가시키는 것으로 보고 되어 있다. 탄소 침적체 내에 존재하는 금속 물질이 많을수록 탄소 침적을 증가시킬 것으로 예

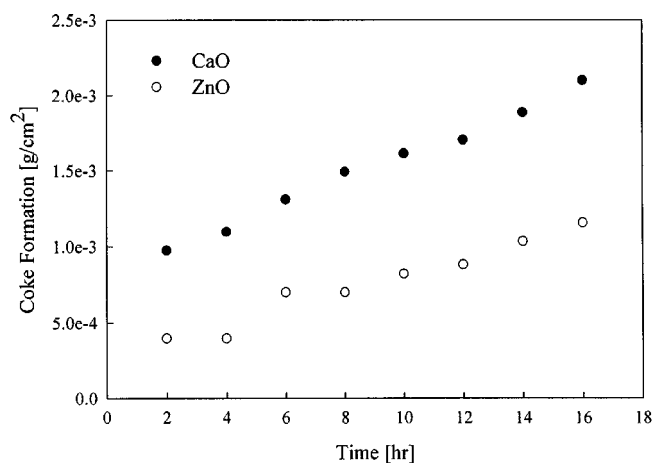


Fig. 6. Effect of metal oxide on coke deposition.

Table 4. Mineral content in coke

Element	External Coke (wt%)	Internal Coke (wt%)
Ca	4.38	6.13
Mg	1.35	1.94
Zn	5.35	2.78
P	2.68	3.84
Pb	0.072	0.058
Cr	0.025	0.035

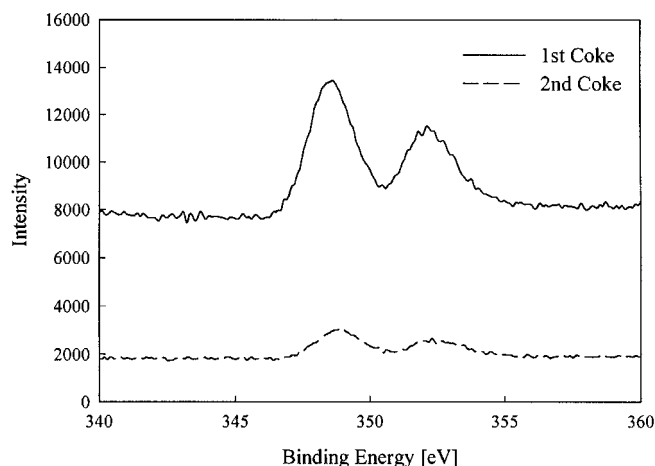


Fig. 7. Ca XPS result of coke deposition.

상하여 탄소 침적체를 X-ray Photoelectron Spectroscopy를 통하여 분석하였다. 초기에 열분해 반응기 벽면에 성장하게 되는 탄소침적체를 1차 탄소침적체 그리고 이미 생성된 1차 침적체 위에 계속 생성되는 탄소 침적체를 2차 탄소침적체로 분리 채취하여 분석을 하였으며 Table 4의 ICP분석 결과와 함께 Fig. 7, 8에 나타내었다. 결과에 의하면 탄소 침적체 형성 시 초기 반응기 벽면에 형성되는 탄소 침적은 Ca를 포함한 화합물에 의하여 주로 형성되며 이 Ca화합물에 의하여 반응기 벽면에 탄소 침적이 이루어진 후에는 주로 Zn에 의하여 탄소 침적이 발생한다. 이 결과 CaO는 2시간 반응 때부터 ZnO보다 많은 양의 탄소 침적을 이루지만 탄소 침적이 진행되어 감에 따라 ZnO의 곡선의 기울기가 더 심해지는 것으로 확인 가능하다. 그러므로 Ca를 포함하는 화합물이 금속 반응기 벽면에 흡착되는 성질이 강하여 반응기 벽면에 먼저 탄소 침적을 일으키며 탄소 침적이 반응기 벽면에 형성된 후에는 다른 무기 물질들에 의하여 탄소 침적이 진행된다고 판단된다.

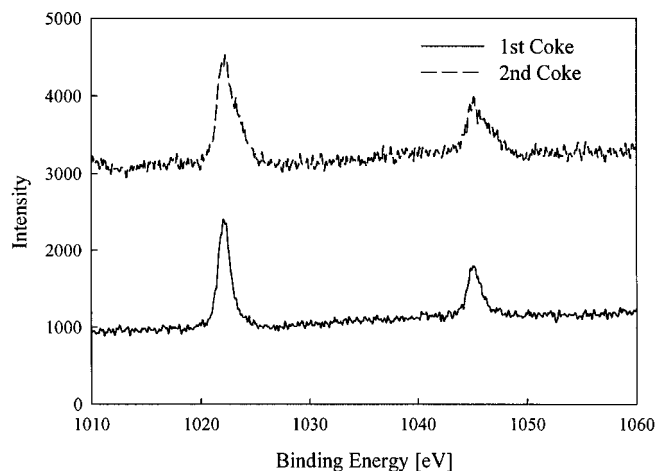


Fig. 8. Zn XPS result of coke deposition.

3.3. 반응기 재질의 영향

반응기 재질이 탄소 침적에 미치는 영향을 확인하기 위해서 반응기 산화, 반응기 재질 변화를 통한 탄소 침적 현상을 조사하였다. 반응기 내부 산화를 위하여 반응기 온도를 800 °C로 유지하였고 100 ml/min으로 산소를 공급하면서 6시간을 유지하였다. 반응기 산화 후 반응기 무게 측정 결과 반응기의 무게가 $0.792 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ 증가하였다. 산화시킨 반응기를 이용하여 열분해 실험을 2시간 실시한 후 탄소 침적량은 $8.133 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ 이었다. 즉 반응기 산화 시 탄소 침적량은 급격히 증가하는 것을 확인하였다. 반응기 재질을 stainless steel재질과 hastelloy 재질을 이용하여 탄소 침적 실험을 실시하였다. 반응기 재질의 원소 함량을

Table 5. Content of reactor materials

Element	Stainless steel	Hastelloy
Fe	67.564	6.000
W	-	4.000
Cr	16.300	16.000
Ni	12.150	55.000
Mo	2.050	17.000
C	0.019	-
Si	0.530	-
S	0.001	-
P	0.036	-
M	1.350	-

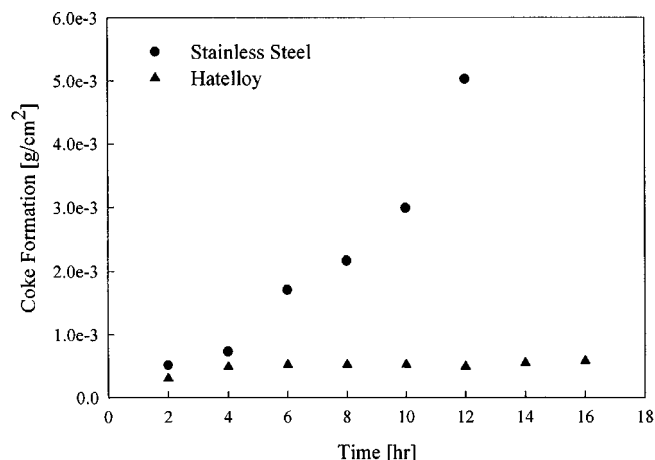


Fig. 9. Effect of reactor material on coke deposition in stainless steel and hastelloy.

Table 5에 나타내었다. Fig. 9의 결과에서 알 수 있듯이 탄소 침적은 stainless steel재질의 반응기에서 보다 많이 생성된다. 반응기의 성분을 확인하면 stainless steel재질의 반응기는 Fe가 67.564%가 포함되어 있다. 금속 반응기의 경우에는 반응기 산화가 잘 일어나게 되고 반응기 산화로 인하여 탄소 침적 현상이 급격히 증가한다. Hastelloy 재질의 반응기는 Ni이 55%를 차지하며 Ni은 탄소 침적 현상을 많이 일으키지 않는 금속 재질로 판단된다. 납사 열분해 과정에서 Ni은 탄소 침적을 증가시키는 것으로 보고 되었으나 본 연구에서 실험한 결과에 의하면 Ni 합금 반응기는 탄소침적을 증가시키지 않았다[21]. 이는 납사 열분해 반응에 비하여 비교적 온도가 낮으며 금속 산화도 낮으므로 이러한 결과가 나타난 것으로 예상된다. 탄소 침적 현상을 줄이기 위해서는 Fe가 많이 포함되지 않은 금속 재질을 사용하도록 해야 하며 산화가 잘 일어나지 않는 재질의 반응기를 선택하여야 한다.

3.4. 황 첨가제의 영향

Pradip과 Shekhar는 납사 열분해 시 황 또는 인 성분이 포함된 화합물 주입하면 탄소 침적 현상을 완화시킬수 있다고 보고하였다[22-23]. 그러므로 본 연구에서는 황 성분이 윤활유 열분해 시 탄소 침적에 미치는 영향을 확인하고자 윤활유에 0.2 wt%의 황을 첨가하여 500 °C와 600 °C에서 열분해 실험을 실시하였다. Fig. 10, 11에서 500 °C에서는 황 성분의 주입으로 인하여 탄소 침적이 황 성분이 주입되지 않은 열분해 실험보다 줄어드는 것을 확인 할 수 있다. 열분해 반응 초기에는 탄소 침적체의 양이, 황이 첨가된 경우가 더 많이 나타나는데 이는 반응기 벽

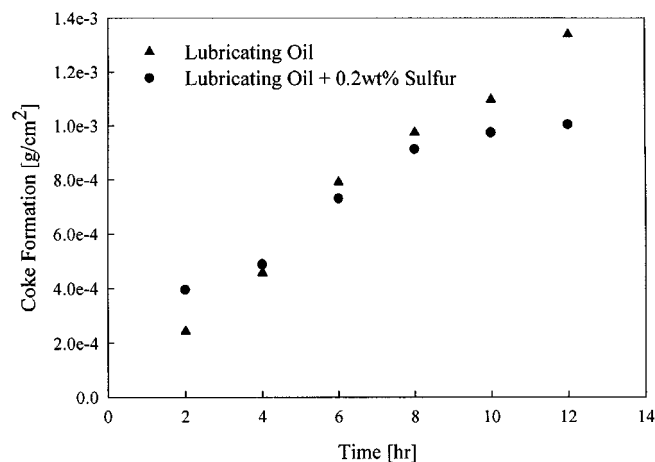


Fig. 10. Effect of sulfur on coke formation at 500 °C.

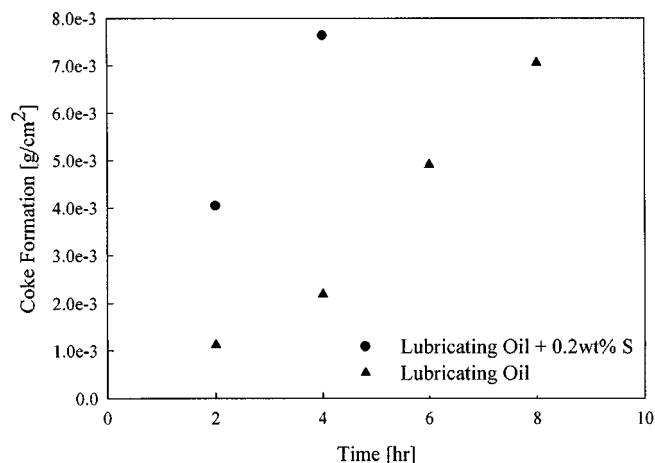


Fig. 11. Effect of sulfur on coke formation at 600 °C.

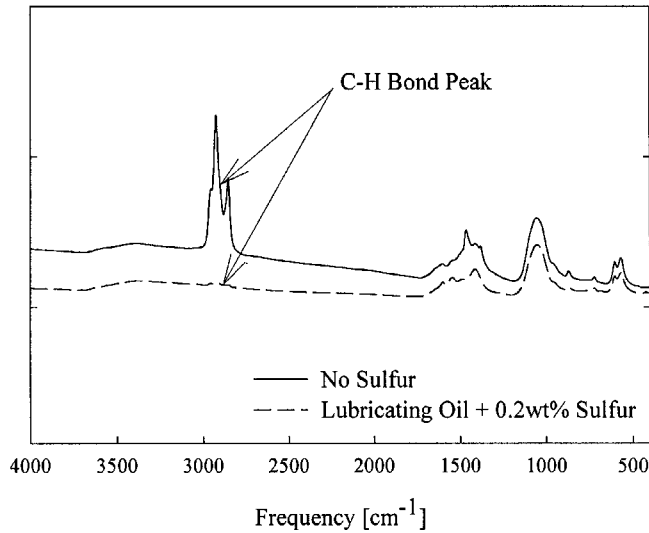


Fig. 12. C-H bond comparison of coke in FT-IR.

면에서 황이 Fe와 결합을 하면서 나타나는 현상으로 판단된다. 반응기에 열이 가해지면서 반응기 벽면에 존재하는 산화철은 산소와의 결합이 끊어지고 황과 결합을 하게 된다. 이렇게 황이 결합된 황화철은 산화철이 탄소 침적의 촉매제 역할을 했던 것을 지해시키면서 탄소 침적을 줄이는 효과를 가져온다. 일반적으로 촉매에서 황이 존재할 경우 촉매의 피독으로 인하여 촉매의 활성이 떨어지는 것과 같은 효과이다. 또한 황은 탄소 침적의 전도체인 이중결합을 포함하는 올레핀에 결합되어 이중결합을 제거하게 되며 이는 가교제 역할을 하여 탄소 침적체의 구조를 변화시킨다. 실험 결과에 의하면 황이 포함되어있지 않은 경우에 탄소 침적체는 구형을 가지지만 황이 포함된 경우에는 탄소 침적체가 구형이 아니며 다공성이 아닌 탄소 침적체를 형성한다. 황이 첨가된 경우에 나타나는 탄소 침적체의 형태를 Fig. 12에 나타내었다. 황이 포함된 경우에는 탄소와 수소의 결합보다는 황과의 결합이 더 많이 일어나게 되면서 C-H 결합이 상대적으로 낮아지는 것을 확인 할 수 있다. 그러나 600 °C에서 황은 탄소 침적을 증가시키는 역할을 하게 된다. 600 °C에서는 열분해 반응이 더 증가하게 되며, 따라서 탄소 침적을 일으킬 수 있는 올레핀을 역시 더 증가한다. 500 °C에서 보다 더 많이 생성된 이 올레핀들은 황과 더 많이 결합하게 되면서 시슬 형태의 결합을 하게 되고 높은 온도에 의해 반응기 벽면에 황이 남아 있기보다는 반응기 내의 올레핀들과 더 많은 결합으로 인하여 탄소 침적을 증가시킬 것으로 예상된다.

3-5. 유속의 영향

Fig. 2의 실험장치를 이용하여 유속과 탄소침적체 형성의 상관관계에 대한 실험을 수행하였다. 반응기로 주입되는 윤활유의 속도를 증가시키며 600 °C, 6시간의 조건으로 실험을 수행한 결과 Fig. 13과 같은 결과를 얻었다. 반응기 내의 reynolds number는 실험에서 실시한 유속 중 최고의 속도에서도 난류 영역에 포함되지 않았고 모두 층류 영역에서 실험되었지만 유속을 증가시키면 탄소 침적체의 양은 감소하였다. 따라서 실제 공정에서 탄소 침적 현상을 줄이기 위해서는 유속을 높이고 반응기내에서의 체류 시간을 감소시키면 되지만 열분해 전환율을 증가시키기 위해서는 반응기 내에서의 체류시간이 어느 정도 필요로 하므로 재순환 공정을 이용하여 환류비를 높여서 공정을 조절하여야 한다.

3-6. PS, PP, PE의 영향

고분자는 주 열분해반응이 개시되기 전에 고체상태로 존재하므로 폐

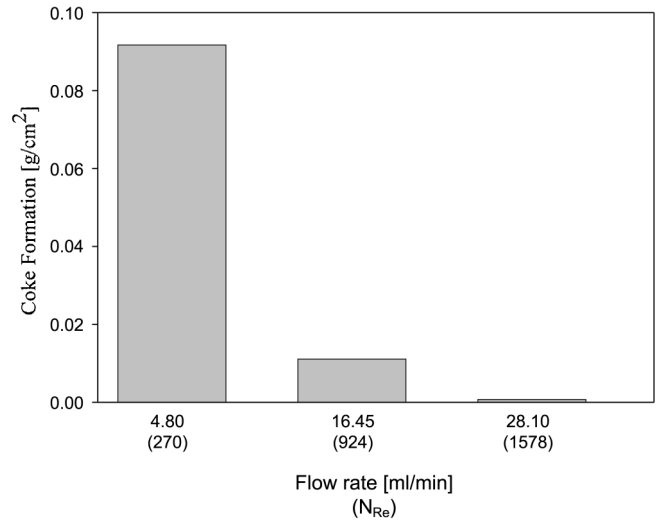


Fig. 13. Effect of flow rate and Reynolds number on coke deposition.

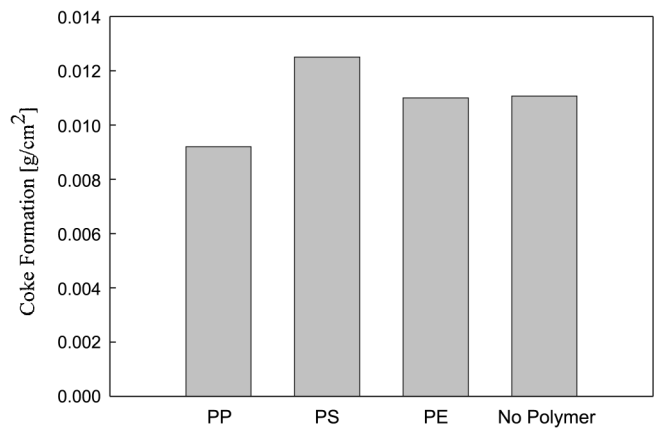


Fig. 14. Effect of polymers on coke deposition at 600 °C, 16.45 ml/min.

윤활유와 혼합하여 열분해를 실시하면 초기 액상물질인 폐윤활유의 열전달 효과로 인하여 전환율의 상승효과를 기대할 수 있다. 따라서 고분자 물질의 혼합 열분해 시 탄소 침적에 미치는 영향을 확인하기 위하여 윤활유에 polystyrene, polypropylene, polyethylene을 각각 30 wt% 첨가하여 16.45 ml/min의 고정된 유속에서 실험을 수행하였다. Fig. 14에서 PS를 첨가하였을 때 탄소 침적이 가장 많이 발생하였는데 이것은 PS의 분해 특성상 다량의 방향족의 형성에서 기인된 것으로 판단된다. 이러한 방향족 화합물은 PP 또는 PE의 단량체보다 강하게 탄소 침적체의 핵으로 작용하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

연속 주입식 열분해 반응기를 이용하여 윤활유, 윤활기유, 폐윤활유의 시료를 열분해하였을 때 반응기 벽면에 생성되는 탄소침적 현상에 관한 연구를 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 열분해 반응 시 온도는 탄소 침적체 생성의 가장 큰 원인이 되며, 온도가 증가할수록 공급되는 과잉에너지에 의하여 침적량이 증가하게 된다.
- (2) 윤활기유와 윤활유의 탄소침적 실험에서 반응물에 존재하는 첨가물이 탄소 침적체 양을 급격히 증가시킨다는 것을 알 수 있다. 또한, 폐윤활유에 포함된 무기물은 탄소 침적의 핵으로 작용함을 알 수 있었으며 Ca와 Zn이 포함된 화합물 중 Ca는 반응 초기에 반응기 벽면에 탄소침적

을 증가시키며 Zn은 반응 후기에 탄소침착체 위에 탄소침착이 생성될 때 탄소침착을 증가시킨다.

(3) 반응기 벽면의 탄소 침착은 반응기의 재질에 따라 많은 변화를 보이며 반응기 산화는 탄소 침착을 증가시킨다. Fe계열의 합금 반응기는 반응기 산화로 인하여 탄소 침착을 증가시키므로 반응기 제작 시 Fe계열의 반응기는 사용하지 않는 것이 탄소 침착을 저감시킬 수 있다.

(4) 황 성분은 반응기 벽면의 촉매적 성질을 가지는 활성점을 제거하며 이중 결합에 결합하여 탄소 침착을 감소시킨다. 그러나 600 °C 이상에서 황은 탄소침착을 증가시킬 수 있다.

(5) 반응기의 유속이 빠를수록 탄소 침착을 감소시킬 수 있다. 따라서 반응 조건 설정 시 환류비를 증가시켜 반응기 내에 유속을 증가시키면 탄소 침착을 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 산하 유변공정센터와 한국에너지기술연구소의 연구비 지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

- Chim, Y. S., Cho, S. H. and Son, J. E., "Product Recovery from Plastics Pyrolysis-I. Pyrolysis of PS, HDPE and ABS," *HWAHAK KONGHAK*, **30**(3), 261-267(1992).
- Scheirs, J., *Polymer Recycling*, John Wiley & Sons, New York(1998).
- Brandrup, J., *Recycling and Recovery of Plastics*, Hanser Publishers, Seoul(1996).
- Albright, L. F., Crynes, B. L. and Corcoran, W. H., *Pyrolysis: Theory and Industrial Practice*, Academic Press, New York(1983).
- Williams, E. A. and Williams, P. T., "The Pyrolysis of Individual Plastics and a Plastic Mixture in a Fixed Bed Reactor," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **70**, 9(1997).
- Bockhorn, H., Hornung, A. and Hornung, U., "Stepwise Pyrolysis for Raw Material Recovery from Plastic Waste," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **46**(1), 1-13(1998).
- Kissin, Y. V., "Degenerate Non-primary Products in Catalytic Cracking of Isoalkanes," *J. Catalysis*, **146**(2), 358-369(1994).
- Kissin, Y. V., "Chemical Mechanism of Hydrocarbon Cracking over Solid Acidic Catalysts," *J. Cat.*, **163**(1), 50-62(1996).
- Albright, L. F. and Marek, J. C., "Mechanistic Model for Formation of Coke in Pyrolysis Units Producing Ethylene," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 755(1998).
- Crynes, B. L. and Crynes, L. L., "Coke Formation on Polished and Unpolished Incoloy 800 Coupons during Pyrolysis of Light Hydrocarbons," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2138(1987).
- Poutsma, M. L., "Fundamental Reactions of Free Radical Relevant to Pyrolysis Reactions," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **54**, 5(2000).
- Kim, S. S., Park, C. J. and Kim, S. H., "Isothermal and Non-isothermal Pyrolysis Characteristics of Polypropylene in Stirred Batch Reactor," *HWAHAK KONGHAK*, **39**(6), 757-762(2001).
- Kim, Y. S., Kim, Y. S., Jeong, S. U., Yoon W. L., Kim, K. M. and Kim, S. H., "Tar Formation Kinetics and Adsorption Characteristics of the Pyrolyzed Oil from Waste Lubricating Oil," *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **12**(1), 12-15(2001).
- King, P. H., *Integrated Solid Waste Management*, McGraw-Hill, New York(1993).
- Zhang, M., "Compositional Studies of High-temperature Coal Tar by G.C., FT-I.R. Analysis of Middle Oil Fractions," *Fuel*, **76**(5), 415-423(1997).
- Choi, J. H., *Synthetic Lubricant, Lubricating Additives*, Poolngil, Seoul(2000).
- Zou, R., "Fundamentals of Pyrolysis on Petrochemistry and Technology," CRC Press, London(1993).
- Mcintyre, A. D., Papic, M. M., "Pyrolysis of Municipal Solid Waste," *Can. J. Chem. Eng.*, **52**(1), 263-272(1974).
- Yoon, W. L., Park, J. S., Jung, H., Lee, T. and Lee D. K., "Optimization of Pyrolytic Coprocessing of Waste Plastics and Waste Motor Oil into Fuel Oils Using Statistical Pentagonal Experimental Design," *Fuel*, **78**(7), 809-813(1999).
- Price, J. B. and Bennett, M. J., *Oxidation of an Ethylene Steam Cracker Pyrolysis Tube Deposit in Water Vapor and Its Enhancement by Inorganic Catalysts, Coke Formation on Metal Surfaces*, ACS Symposium Series, New York(1982).
- Pradip D., Surendra P., Deepak K., "Organophosphorus Compounds as Coke Inhibitors During Naphtha Pyrolysis. Effect of Benzyl Diethyl Phosphite and Triphenylphosphine Sulfide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**(9), 2251-2255(1992).
- Kumar, S., "Triethyl Phosphite Additive-Based Fouling Inhibition Studies," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**(4), 1364-1368(1999).