

廢潤滑油의 아크 熱分解 生成物 및 殘留物 特性 研究

†金仁泰 · 金正國 · 宋錦珠* · 徐容七* · 金俊炳

韓國原子力研究所, 延世大學校 産業環境學科*

Characterization of Product Gas and Residues from Arc Cracking of Waste Lubricating Oil

†In-Tae Kim, Jeong-Guk Kim, Geum-Ju Song*,
Yong-Chil Seo* and Joon-Hyung Kim

Nuclear Fuel Cycle R & D Group, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon

*Department of Industrial Environment & Health, Yonsei University, Wonju, Kangwondo

요 약

폐윤활유로부터 활용가능한 연료기체를 생산하기 위해 개발한 전기아크를 이용한 분해장치에서 폐윤활유를 아크 분해할 때의 기체 생성물과 잔류물의 특성을 연구하였다. 생성되는 기체는 수소(35~40%)와 아세틸렌(13~20%), 에틸렌(3~4%), 그 외 탄화수소들로 이루어져 있으며, 저온 열분해에서의 주요 생성물인 일산화탄소의 함량은 매우 적었다. 발생기체의 발열량은 11,000~13,000 kcal/kg 으로 기체연료로의 활용성이 충분하며 유해기체도 배출기준치 이하였다. 액상 잔류물은 GC/MS로 분석한 결과 폐유의 고분자량 탄화수소물들이 저분자량 탄화수소물과 수소로 분해되었음을 알 수 있었고, 전기아크에 의한 고온열분해이므로 탈수소반응이 주반응임을 확인할 수 있었다. 고상 잔류물인 검댕의 평균 입경은 10.3 μm이며, 탄소 함량은 60%이상이고, 중금속 성분은 0.01 ppm 이하였는데 정제과정을 거치면 재활용이 가능할 것으로 생각된다.

주제어: 전기아크, 연료가스, 열분해, 폐윤활유, 검댕

ABSTRACT

An electric arc cracking reactor is developed for the production of reusable fuel gas by the thermal destruction of waste oil. The characteristics of product gas and residues from arc cracking of waste lubricating oil are studied. The product gas is mainly composed of hydrogen (35~40%), acetylene (13~20%), ethylene (3~4%) and other hydrocarbons. The content of carbon monoxide, one of the main product in a conventional low-temperature thermal cracking unit, is very small in this arc cracking experiment. Total calorific value of product gas shows 11,000~13,000 kcal/kg, which is high enough to use as a fuel gas, and the concentrations of toxic gases are well below the regulatory emission criteria. The GC/MS analysis of liquid-phase residues shows that the high molecular weight hydrocarbons in the waste oil are cracked into the low molecular weight hydrocarbons and hydrogen. The dehydrogenation is found to be the main cracking reaction due to the high temperature induced by electric arc. The average particle size of soot as the solid-phase residue is 10.3 μm, and the contents of carbon and heavy metals are above 60% and under 0.01 ppm, respectively. The utilization of soot, as an industrial resource seems to be feasible after refining.

Key words: electric arc, fuel gas, thermal cracking, waste lubricating oil, soot

† 1999년 7월 5일 접수, 1999년 9월 6일 수리

* E-mail: nutkm@nanum.kacri.re.kr

1. 서 론

산업발전과 국민생활의 증진에 따라 자동차의 수요도 급격히 증대하고 있으며 이에 따라 폐유험유(이하 폐유라 함)의 발생량도 증가하여 이의 재활용방안과 기술개발이 필요한 실정이다. 국내의 경우 1997년 현재, 유험유 판매량이 1,646,500드럼, 폐유의 발생량은 1,187,500드럼, 회수량이 1,131,500드럼으로 95.3%의 회수율을 나타내고 있다. 회수된 폐유중 약 1,121,400드럼이 처리되며, 이중 경유대체 연료유로 제품화되는 양이 약 995,400드럼이다.¹⁾

국내에서 발생하는 폐유는 신유험유 제조업체나 수입업체에서 회수할 의무를 가지나 이들 업체는 유험유 공업협회가 업무를 대행토록 위탁계약을 맺고 대신에 수거비 및 관리비를 지불하고 있다. 유험유 공업협회는 전국의 폐유 회수 및 처리 업체들과 처리용역 계약을 체결하여 이들 지정업체들이 폐유 수거 및 처리를 담당하고 협회로부터 회수, 처리비를 받게 된다.

폐유를 처리하는 기술은 크게 재생과 소각. 연료유의 제조로 나눌 수 있다. 재생처리는 폐유를 유험유의 기유(base oil)로 다시 만들어 재 사용할 수 있게 하는 것이고, 소각처리는 특수 소각로에서 폐유를 소각시켜서 열을 회수하고자 하는 목적을 가지고 있다. 연료유로의 제조공정은 가장 보편화된 방법으로 폐유를 산/백토 처리, 분별증류, 감압증류, 박막증류, 이온교환정제 또는 열분해 등의 다양한 기술을 이용하여 처리한 후 정제유로 전환하여 사용하고 있다.²⁾ 제조된 연료유는 대부분 벙커 C, D 등급이라 주로 보일러용 연료로 사용되고 있는데 연소시 대기오염 문제의 유발뿐만 아니라 처리 후 다량의 슬러지나 타르가 발생하는 문제점으로 인해 차츰 그 사용 범위가 제한 되어지고 있다 그러므로 자원 재활용 및 환경보전 측면에서 열량이 높은 폐유로부터 2차 오염이 적고, 보다 높은 열량의 청정연료기체를 제조하여 활용할 수 있는 기술개발이 필요하다. 이것은 대기오염방지 뿐만 아니라 무단 방류로 자연계에 처리없

이 노출되어 폐유의 산화에 따른 유기산 형성으로 인한 수질의 오염이나 토양의 오염³⁾을 방지할 수도 있다. 이에 가장 적합한 방법으로는 열분해공정을 들 수 있는데, 열분해 반응 생성물은 분해온도에 따라 틀리게 나타난다. 탄화수소의 일반적인 열분해 온도인 500~700°C에서는 에틸렌과 일산화탄소의 생성률이 높고, 코크스나 타르의 석출이 많은데 비해 전기아크에 의한 고온, 즉 1300~1500°C에서는 수소나 아세틸렌의 양이 증가하며 일산화탄소는 상당히 적게 발생된다. 일산화탄소가 발열량이 낮고, 수소나 아세틸렌이 일반 탄화수소보다 고발열량이므로 보다 발열량이 높은 연료기체를 생성하기 위해서는 전기아크 분해법을 이용한다.⁴⁾ 기존의 전기아크 분해법의 하나인 독일 Huels사의 공정은 나프타를 원료 물질로 사용하는 간접방전을 이용한 이크공정으로서, 나프타 분해시 발생기체의 조성은 50% 가량이 수소이며 메탄이 17%, 아세틸렌이 16%, 에틸렌이 7% 정도이며 일산화탄소는 0.6% 이하인 것으로 보고되고 있다.⁵⁾ 따라서 전기아크 공정으로 폐유를 열분해 할 경우에도 보다 발열량이 높은 청정 연료기체의 제조가 가능할 것으로 판단된다.

이에 따라 본 연구에서는 흑연 메개전극 사이에서 발생하는 전기아크에 의한 고온을 이용하여 폐유를 열분해 시킬 때 발생하는 기체생성물과 잔류물의 특성을 평가함으로써 폐유의 전기아크 분해 및 연료기체 제조공정 개발 및 실증에 활용하고자 한다.

2. 실험재료 및 장치와 방법

2.1. 실험재료

실험에 사용된 폐유는 한국 원자력 연구소 차량 정비소의 폐유 저장탱크에서 수거한 것을 사용하였으며, 사용하지 않은 I사의 디젤 자동차용 엔진 오일(이하 신유라 함)을 비교분석용으로 채택하였다.

신유와 폐유의 원소분석 결과는 Table 1과 같은데, 탄소와 수소가 주성분이며 소량의 황과 인이 검출되었

Table 1. Characteristics of fresh and waste oils

Items	Elemental analysis (wt%)						Calorific value (kcal/kg)	Flash Point (°C)
	C	H	O	S	N	P		
Fresh Oil	82.56 (± 0.31)	12.63 (± 0.10)	2.55 (± 0.51)	1.81 (± 0.37)	ND	0.0374	10,880	264
Waste Oil	84.76 (± 0.75)	13.26 (± 0.09)	2.46 (± 0.19)	0.91 (± 0.05)	ND	0.0230	9,630	180

(Instrument, Carlo-Erba Element Analyzer)

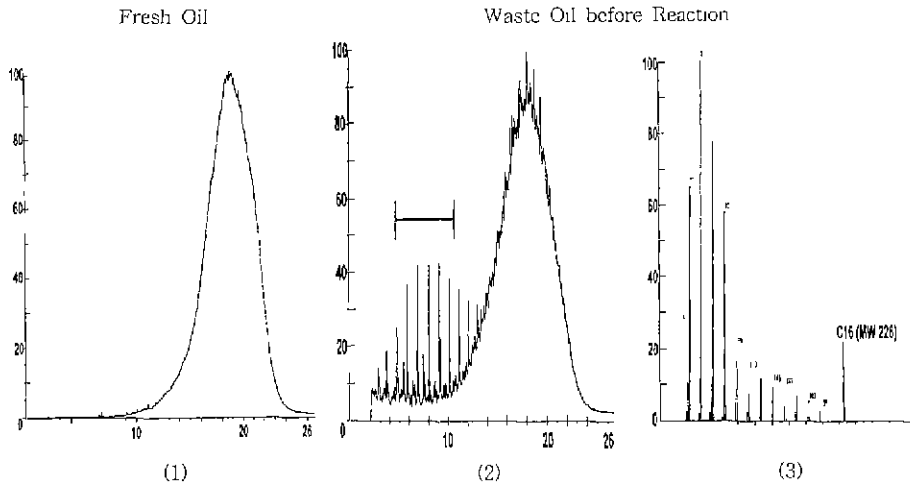


Fig. 1. GC chromatogram of fresh(1) and waste oil(2) and mass spectrum of waste oil (3).

고 질소성분은 거의 검출되지 않았다. 이러한 경향은 신유와 폐유가 거의 동일하였으나, 폐유의 경우가 탄소와 수소가 약간 많고 산소와 황은 약간 적었는데 이는 엔진 내에서 고온에 의해 황성분이 황산화물 형태로 배출되었기 때문으로 생각된다. 또한 폐유가 사용중의 분해나 열화(degradation) 등으로 인해 신유보다 더 낮은 발열량과 인화점을 나타내고 있다. 중금속 농도분석 결과는 분해잔류물 분석치와 함께 결과 및 고찰항에 기술하였다(Table 6참조). 신유와 폐유의 성분 분포의 차이와 열적 중량변화를 비교해 보기 위해 가스크로마토그래프/질량분석기(GC/MS)와 열중량분석기(TGA)로 분석을 해보았다.

Fig. 1은 GC/MS의 분석특성곡선(chromatogram)이다 분석조건은 주입구의 온도는 300°C로 하고, 오븐의 온도는 70°C에서 시작하여 매분 10°C씩 승온시켜 320°C에서 20분간 머무르게 했다.

사용한 컬럼은 HP-Ultra 1(25 m×ID0.20 mm×OD0.33 mm)을, 운반가스는 헬륨(0.8 ml/min)을 사용하였으며 기름은 헥산(hexane)에 녹여서 분석에 사용했다. Fig. 1-(1)과 1-(2)에서 볼 수 있듯이 저분자의 탄화수소 물질들이 신유보다 폐유에서 더 많이 나왔는데 이는 윤활유 사용시 엔진 등의 고온 열에 의해 일부 분해가 일어났기 때문이다. Fig. 1-(2)의 표시구간에 대한 질량분석(MS) 결과, Fig. 1-(3)에서와 같은 C₁₆계열의 분자량 226의 피크를 확인함으로써 신유와 폐유가 갖는 주성분의 탄소수는 문헌과 같이 15~50임⁶⁾을 확인할 수 있었다. 주를 이루고 있는 성분은 신유나 폐유가 크게 다르

지 않았으나 폐유의 경우 확인된 탄소수 16이하의 성분이 많음을 알 수 있다.

열중량 분석 결과는 Fig. 5와 같은데, 폐유와 신유 모두 200~250°C에서 분해가 일어나기 시작하여 300~350°C에서 급격히 분해됨을 알 수 있다. 열중량 분석의 자세한 해석은 다음의 실험결과 및 고찰에서 반응후의 폐유와 함께 나타내었다

2.2. 실험장치

실험에 사용된 전기아크 폐유 분해장치를 Fig. 2에 나타내었다. 장치는 크게 폐유 저장부, 아크분해 반응기 및 발생기체 처리부로 나누어진다. 폐유는 저장탱크로부터 펌프를 통해 냉각장치를 거친 후 반응기 내부로 공급되어 고정 및 메게 전극 사이에서 발생하는 아크와 접촉하면서 분해된다. 발생된 기체는 여과기, 수조를 거친 다음 토치를 이용하여 연소시킨 후 배출되는데, 수조의 역할은 발생기체의 최종 정화와 역화 방지를 위한 것이다.

반응기 내부온도는 아크발생부분(main RTD)과 상(RTD#2), 하(lower RTD) 그리고 기-유 계면부분(RTD#1)의 4곳에서 측정하였다. 반응기 내부 압력은 상단의 압력스위치로 조절이 가능한데 반응기 압력이 설정치 이상일 경우에는 전원이 자동 차단된다. 기체 발생량은 수조 하부흐름 쪽에 적산유량계를 설치하여 측정하였다. 또한 반응후 각 부분의 폐유를 채취할 수 있도록 반응기 3곳에 시료채취 밸브를 설치하였다.⁷⁾

본 실험의 경우 전기아크는 판상의 고정전극과 구상

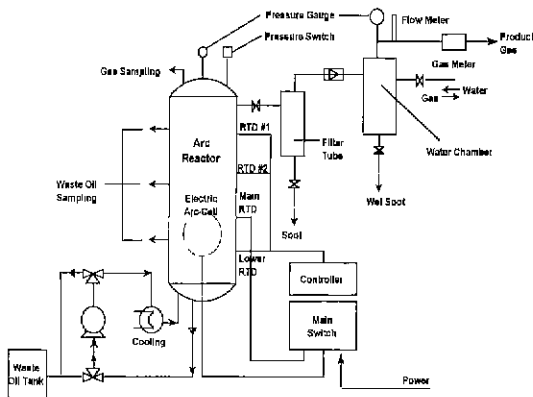


Fig. 2. Schematic diagram of experimental arc cracking process.

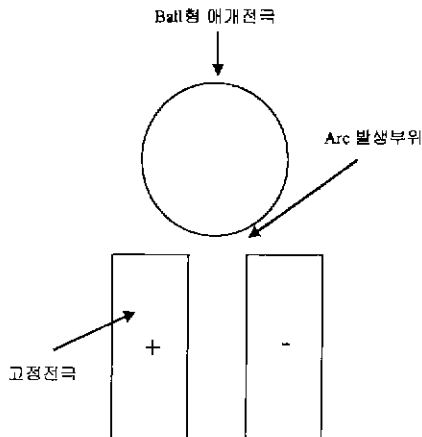


Fig. 3. Arc discharge between electrodes.

의 애개전극간의 간접방전에 의해 발생되는데 Fig. 3에 간접방전의 원리를 단일전극의 형태로 나타내었다. 실험시에는 흑연(Carbon Lorranc, Model E+20) 재질의 고정전극과 애개전극을 각각 10개, 32개 사용하였다.

2.3. 실험방법

초기에 약 90%의 폐유를 반응기에 주입한 후 아크에 의한 열분해 실험을 실시하였다. 실험은 반응기 안의 폐유 온도를 25~55°C 범위에서 5°C씩 변화시키면서 실시하여 각각 발생하는 기체와 잔류물의 특성을 분석하였다. 이때 냉각기를 통해 폐유를 순환시킴으로써 폐유 온도를 일정하게 유지시켰고, 반응기의 기체압은 압력스위치를 이용하여 0.5 kg/cm² 이하로 유지하였다.⁵⁾

폐유의 온도변화에 따른 기체 생성물의 성분은 가스 크로마토그래프(Model HP 5890 Series II)를 수조관상부와 on-line으로 설치하여 분석하였다. GC분석은 열전도도 측정기(TCD)와 충전칼럼인 Porapak Q(길이 6 ft, 직경 1/8 inch)를 사용⁸⁾하였고, 운반기체로는 Ar를 30 ml/min 속도로 주입하였으며, 오븐온도는 초기 40°C에서 3분간 유지한 후 10°C/min. 속도로 승온시켜서 최종 160°C에서 1분간 유지하였다. 잔류폐유는 반응 종료 후에 시료 채취구를 통해 구별 채취하였으며, 검댕은 여과기와 수조관 하부, 반응후 폐유중의 검댕을 건조시켜 채취하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 발생 기체의 분석

반응기 안의 폐유 온도를 25°C에서부터 55°C까지 매 5°C씩 상승시키면서 일어나는 분해 반응시 생성기체를 분석한 결과는 Table 2와 같다. Table 2에서 보듯이 40°C에서 수소 및 아세틸렌의 수율이 가장 높았으며, 폐유 온도가 높아질수록 CO의 농도는 낮아지나 다른 기체는 일정한 값을 유지하므로, 고발열량 기체생산의 최적조건은 40°C임을 알 수 있었다.

반응을 진행시키면서 매 2분마다 기체발생량을 측정 한 결과 운전개시 약 10분 후부터는 기체발생량이나 전력소모량이 거의 일정하게 유지되었는데, 소모 전력당 기체발생량은 100~140 l/kWh 였으며, 폐유의 처리속도는 시간당 3 l였다.

생성된 혼합기체중 Table 2에 나타난 성분 이외의 것은 C₃와 C₄의 성분으로 프로판과 n-부탄(부피비 50:50)만으로 구성되어 있다고 보고 혼합기체의 발열량을 계산해 보면 약 10,000 kcal/kg 정도이다. 아세틸렌이나 에틸렌, 메탄 등의 발열량 11,000~13,000 kcal/kg이나 프

Table 2. Change of product gas composition with oil temperature (Unit : vol.%)

Oil-Temp. (°C)	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂
25	39.12	0.54	0.30	3.26	15.85
30	39.86	0.36	1.24	4.04	15.65
35	29.56	0.40	1.04	3.50	13.47
40	40.46	0.32	1.07	3.29	22.52
45	37.74	0.38	1.00	3.40	12.25
50	37.86	0.3	1.15	3.50	13.47
55	37.17	0.29	1.37	3.79	7.90

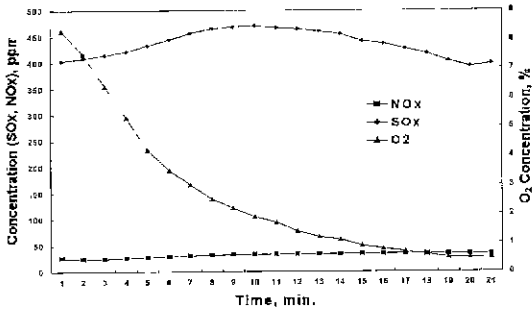


Fig. 4. Concentration of toxic gases in the product gas.

로판, 부탄의 발열량 10,000~12,000 kcal/kg⁹⁾과 비교해 볼 때 생성된 혼합기체도 충분히 연료기체로 사용 가능함을 알 수 있다. 미지의 기체성분은 향후의 자세한 분석을 통해 확인 및 정량화할 예정인데 현재까지의 실험 결과로 보아 발생기체는 현재 연료로 사용되고 있는 액화석유기체(LPG, 발열량 9,000~11,000 kcal/kg) 및 액화천연기체(LNG, 발열량 12,000~18,000 kcal/kg)와 비슷한 발열량을 가질 것으로 판단된다.

생성된 혼합기체내 유해성분의 농도를 평가하기 위해 유해기체 분석기(Model Testo 33)를 이용하여 측정해 본 결과는 Fig. 4와 같다. 반응기 내부압력을 0.5 kg/cm² 으로 일정하게 유지하기 위해 발생된 혼합기체를 반응기로부터 배출하면서 부터는 산소농도가 저농도로 일정하게 유지됨을 알 수 있다. NOx는 평균 34 ppm, SOx는 평균 416 ppm이었으며, 염화수소(HCl)는 1 ppm이하로, 불화수소(HF)는 거의 검출되지 않았다. SOx의 발생은 윤활유 자체의 황성분의 영향에 의한 것으로 생각되며 NOx는 반응기안의 공기의 영향이라 생각된다. SOx 배출 허용농도가 산소농도 12%시 300 ppm인데 혼합기체중의 산소농도가 0.5% 정도이며 연료기체로 활용할 경우에는 별도의 연소용 공기(기체연료의 경우 당량공기비의 105%~110% 정도¹⁰⁾)가 공급되므로 SOx도 배출기준을 충분히 만족시킬 것으로 판단된다.

3.2. 반응후의 폐유분석

반응후의 폐유를 반응기에 부착된 시료채취구를 통해 각각 채취하여 반응전 폐유와 반응후 각 부위 폐유의 특성분석 결과는 다음과 같다.

3.2.1. 열적 감량특성 분석

폐유들의 열적 감량특성 변화를 비교하기 위해 열중량분석(Model Seiko TG/DTA 6300) 실험을 실시한 결과를 신유와 반응전의 폐유의 TG결과와 함께 Fig. 5에

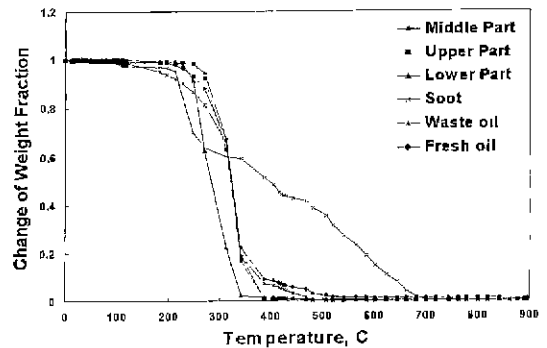


Fig. 5. Thermogravimetric analysis of fresh oil, soot, and waste oils before and after arc cracking experiment.

나타내었다. 분석 조건은 산화(공기) 분위기에서 온도를 초기 20°C에서 106°C까지 20°C/min로 승온시켜 106°C에서 60분간을 유지하고, 106°C에서 900°C까지는 6°C/min씩 승온시킨 후 900°C에서 120분간 유지하였다.

전체적으로 신유와 폐유의 감량변화를 비교해보면 감량이 일어나는 온도범위가 신유보다는 폐유가, 또 반응후의 폐유가 약간 낮은 온도 쪽으로 이동되었고, 반응기의 시료채취 3부분중 아크가 발생하는 전극쪽에 제일 가까운 하단부의 폐유는 다른 2부분의 것보다 좀더 낮은 온도에서 분해가 진행됨을 알 수 있는데 이는 아크에서 발생하는 고열에 의해 폐유가 부분적으로 열화(분해)되었으며, 유분의 특성인 낮은 유동성으로 인해 상부와 하부 폐유간의 혼합이 잘 이루어지지 않았음을 알 수 있었다. TG 결과를 식 (1)과 (2)의 아레니우스 형태의 속도식으로 해석하여 보았다.^{11,12)}

$$R(X) = k X^n \tag{1}$$

$$= k_0 e^{(-E/RT)} X^n \tag{2}$$

각 물질에 대해 구한 인자값은 Table 3과 같다.

Table 3. Parametric values in Eq (2) estimated from TGA result

		k ₀	E	n
Before Cracking	New Oil	0.327	35.2	1.15
	Waste Oil	0.289	32.0	0.96
After Cracking	Upper	0.076	27.6	0.60
	Middle	0.058	21.7	0.51
	Lower	0.067	21.2	0.38
Soot	200~300°C	0.067	4.7	2.97
	300~400°C	0.041	9.5	0.67

Table 3에서 볼 수 있듯이 반응전 폐유보다 반응후 폐유의 반응치수와 활성화 에너지가 감소하는데 이것은 반응후 폐유가 열적으로 더 불안정하다는 것을 의미한다.

3.2.2. 성분 분석

반응전의 폐유와 반응후의 폐유로부터 전체 탄화수소물의 형태변화 정도와 추출시의 적당한 용매를 찾기 위해 TLC(Thin Layer Chromatography) 실험을 실시하였다. 이때 흡착제로는 실리카겔, 판의 높이는 10 cm, 검출 방법은 UV 254 nm, 시료는 1 µg을 사용했다.

TLC는 혼합물의 한 분리방법으로 분리 원리는 고정상과 이동상의 흡착의 정도에 의한 것이다. 분리되는 각각 성분의 흡착층에 따라 이동률(Rf: run of flow)을 측정하여 그 물질이 어떤 화합물인지를 결정하며, 이동속도의 차이에 따라 혼합물을 분리한다.¹³⁾ Rf값은 다음과 같이 계산된다.

$$R_f = \frac{\text{용질이동거리}}{\text{전개제(용매)이동거리}} \quad (3)$$

전개제는 시료에 따라 극성과 비극성의 물질을 사용하거나 또는 두 물질을 혼합하여 시료의 성질에 따라 적당히 극성비를 맞춘 후에 사용하는데, 폐유의 경우에는 단일 극성물질인 메탄올, 에탄올, 에틸아세테이트, 클로로포름 등과 단일 비극성물질인 헥산, 톨루엔, 벤젠 등으로는 분리가 되지 않았으며, 극성물질과 비극성물질을 혼합하여 실험해 본 결과 에틸아세테이트와 헥산을

4:1로 혼합한 용매를 사용했을 때 분리가 가장 잘 되었다. 이때 두 가지의 성분이 분리되고 있음을 알 수 있었는데, 처음에 나타난 물질의 Rf값은 0.79를, 두 번째의 것은 0.20을 나타내었다. 일반적으로 용출되는 물질들은 동족물질인 경우에는 친수기와 이중결합이 많은 것일수록 Rf값이 작게 나오므로¹⁴⁾ 본 실험에서도 용출순서에 따라 포화계 및 불포화계 탄화수소물로 분리하여 반응후의 폐유와 비교해 본 결과 포화계는 Rf값이 0.79에서 0.60으로 감소했으며, 불포화계는 0.20에서 0.27로 증가하였다. Rf값은 동일한 흡착제, 동일한 전개제(용매) 일지라도 수분량, 흡착제 두께, 용매 순도 등에 큰 영향을 받지만¹⁵⁾ 본 실험의 Rf값은 차이가 뚜렷하고 반복 실험에서도 계속 같은 정도의 차이를 나타내므로 그러한 영향 때문은 아니라 판단되었다. 따라서 피라핀계 탄화수소는 수소화 분해반응이 지배적이며 이는 반응온도가 높을수록 촉진되며, 방향족이 많을수록 억제된다.¹⁶⁾는 이론을 근거로 볼 때 본 실험의 경우 폐유는 아크의 고온에 의한 분해반응이며, 윤활기유에 방향족이 거의 포함되어 있지 않으므로 안정한 포화 탄화수소물들의 탈수소 반응(dehydrogenation)에 의해 불안정한 이중 또는 삼중결합의 탄화수소물이 증가되고, 그에 따라 수소가 다량 발생되는 것으로 추정할 수 있었다

정확한 성분 분석을 위해 GC/MS(HP6890GC/HP5972MSD)를 이용하여 분석하였다. 전처리 과정은 극성물질과 비극성물질을 분리하여 크로마토그램을 얻

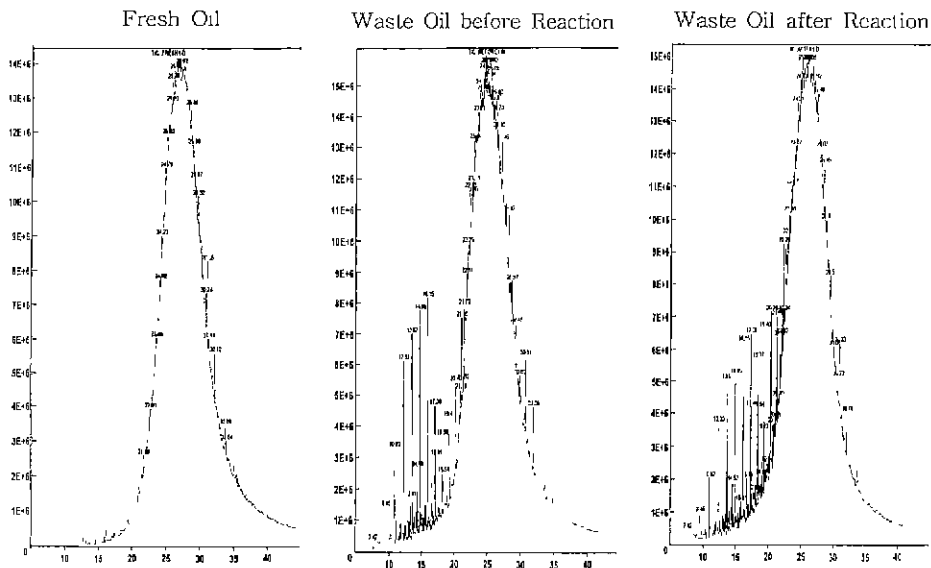


Fig. 6. GC chromatogram of oils in hexane layer.

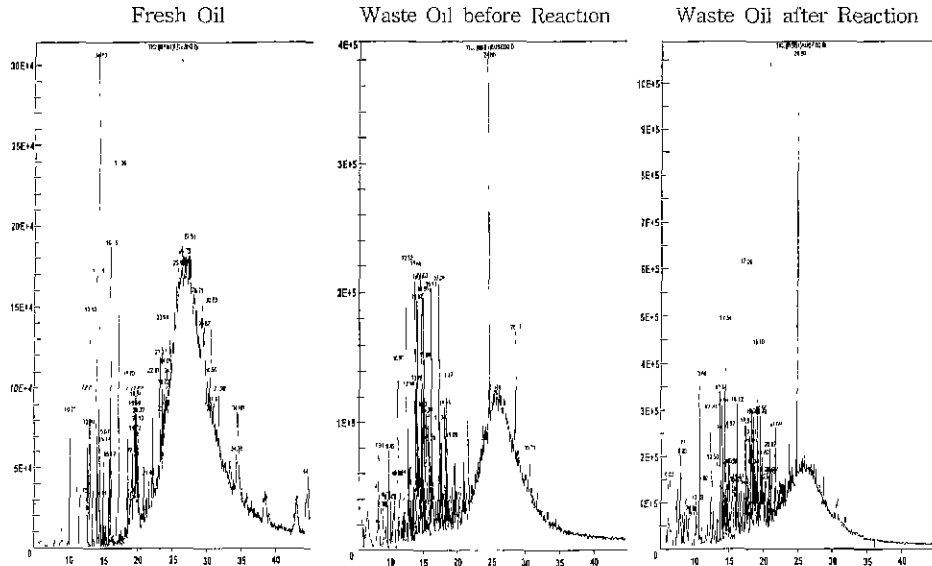


Fig. 7. GC chromatogram of oils in methanol layer.

기 위해 극성인 메탄올 3 ml와 비극성인 헥산 3 ml를 넣은 유리병에 0.5 ml의 시료를 넣어 흔들어준 후 2시간 방치하여 완전히 층분리를 시킨 뒤 메탄올층과 헥산층을 분리하여 GC에 각각 주입하였다. GC 분석조건은 위의 실험재료 분석시의 조건과 동일하며, 컬럼은 HP-Ultra 1(50 m×0.20 mm×0.33 mm)를 사용하였다. 검출기(MSD)의 조건은 EM voltage 2700, Mass range 40~700 amu, Threshold 150, mode는 Scan을 사용했다. 실험 결과를 Fig. 6과 7에 나타내었는데 헥산층의 크로마토그램은 앞의 실험재료시의 것과 유사하게 나타났고, 질량분석기로 검출된 물질들을 보면 시료 자체가 비극성이므로 전반적인 석유계 탄화수소물이 검출되었음을 확인할 수 있었다.

석유계 윤활기유의 대부분이 극성이 적은 파라핀계 탄화수소물로 되어 있으나 윤활기유에 산소, 규소 및 황 등을 함유하는 극성화합물(페놀류, 아민류, 호박산이미드(succinimide)의 고분자화합물, 유기황화합물, 피리미딘(pyrimidine)등의 유도체, 폴리메타아크릴레이트, 실리콘 폴리머류)¹⁷⁾을 첨가하여 윤활유를 만드는데 이들 극성화합물은 비극성의 기유중에서는 또 하나의 극성인 금속면에 강하게 흡착되어 쉽게 떨어지지 않는다.¹⁸⁾ 이러한 극성화합물의 추출을 위해 극성물질인 메탄올을 사용하여 검출해본 결과, Table 4와 같이 강한 극성이나 적당한 친유기를 갖는 첨가제 물질에 의한 성분들이 검

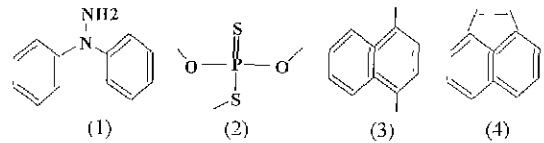


Fig. 8. Molecular structures of various oil compounds in methanol layer.

출되었음을 볼 수 있다. Fig. 8은 메탄올층에서 검출된 물질의 한 예를 보여주는 것으로 Fig 8의 (1)과 (2)는 신유에서, (3)과 (4)는 폐유에서의 경우이다.

Table 4에 메탄올 추출액의 질량분석기에 의한 검출 성분을 나타내었다. 검출된 성분들을 보면 신유와 폐유가 현저히 다른 경향을 나타내었는데, 메탄올층의 추출액은 기유보다는 사용시 많이 변화한 첨가제의 영향에 의한 성분을 검출했음을 알 수 있다. 이것은 첨가제라는 것이 사용중의 윤활 특성을 향상시키기 위해 첨가되는 것으로서 사용시에 많은 변화가 일어나게 되므로 신유와 폐유간에 성분차이가 나타나게 되기 때문이다. 크로마토그램의 전체적인 변화를 비교한 결과, 두 층 모두에서 신유보다는 폐유에서 또한 분해반응후의 폐유에서 저분자 물질들이 더 나타나고 있음을 알 수 있었다.

3.2.3. 검댕(soot)의 분석

반응 잔류물인 검댕의 활용성 연구를 위해 검댕의 특성분석을 실시하였다. 우선 액상 잔류물중에 존재하는

Table 4. Chemical compounds of oils in methanol layer

Fresh oil		Waste oil before reaction		Waste oil after reaction	
RT	Compound	RT	Compound	RT	Compound
				7.77	Trimethylbenzene
				7.90	1-Ethyl-4-methylbenzene
10.22	o,o,s-Trimethyl-phosphorodithioic acid				
		10.69	Naphthalene	10.68	Naphthalene
		10.90	Dodecane	10.89	Dodecane
		12.27	1-Methylnaphthalene	12.26	1-Methylnaphthalene
		12.32	Tridecane		
		12.50	2-Methylnaphthalene	12.50	2-Methylnaphthalene
13.10	Benzoic acid, butylester				
		13.66	Tetradecane	13.65	Tetradecane
		13.97	Dimethylnaphthalene	13.96	Dimethylnaphthalene
		14.01	Dimethylnaphthalene	14.01	Dimethylnaphthalene
14.13	N,N-Dipropylaniline				
		14.91	Pentadecane		
				14.34	Acenaphthylene
14.51	Benzene Amine, 2,6-bis[1-methylethyl]			15.79	Trimethylnaphthalene
				16.12	Hexadecane
16.16	Hydrazine,1,1-diphenyl				
				17.26	1,1-Bis[p-toly]ethane
				17.37	1-Methyl-9H-fluorene
				18.29	Phenathrene
				20.87	DimethylPhenathrene
				21.69	Fluorathene

검댕의 열적 안정도와 유분과의 분리를 위한 건조온도를 보기 위해 폐유 분석기와 동일한 조건으로 TG 실험을 한 결과는 Fig. 5와 같다. TG 곡선을 보면 약 300°C까지는 검댕에 남아있던 유분 등이 휘발되고 있는 것으로 판단되므로 재활용 측면에서 반응후 여과시킨 검댕에서 유분을 제거하기 위해서는 300°C 이상에서 건조시켜야 함을 알 수 있었다. 또한 감량분 분석결과 고정탄소가 60%이상이고 무기물(회분)은 극소량만이 포함되어 있음을 알 수 있었다. Table 5는 기계여과기에 포집된 검댕의 원소분석 결과이다. 표에서도 볼 수 있듯이 탄소 성분이 많음을 알 수 있었지만, 수소와 황성분의 값을 보면 아직 기름 성분이 남아 있음을 알 수 있었다.

입도 분석기(Model : Coulter Multisizer)를 이용하

Table 5. Proximate analysis of soot

Component	C	H	S	N
wt %	75.82	7.30	2.28	0.75

여 측정된 검댕의 누적 및 구간별 입경분포 분석결과는 Fig. 9와 같다. 20 μm 이하 입자가 대부분이었으며 부피중위 평균입경은 10.3 μm였다. 현재 천연기체를 열분해하여 생성시킨 카본블랙의 입경은 0.12~0.5 μm이고 탄소함량은 30~45%로¹⁹⁾ 본 장치에서 발생하는 검댕의 입경은 이보다 크지만 고정탄소의 함량이 높기 때문에 건조, 정제 및 분쇄 공정을 거치면 산업소재로의 활용 가능성이 있을 것으로 판단된다.

Table 6은 신유, 폐유 및 검댕중의 중금속 함량을 분

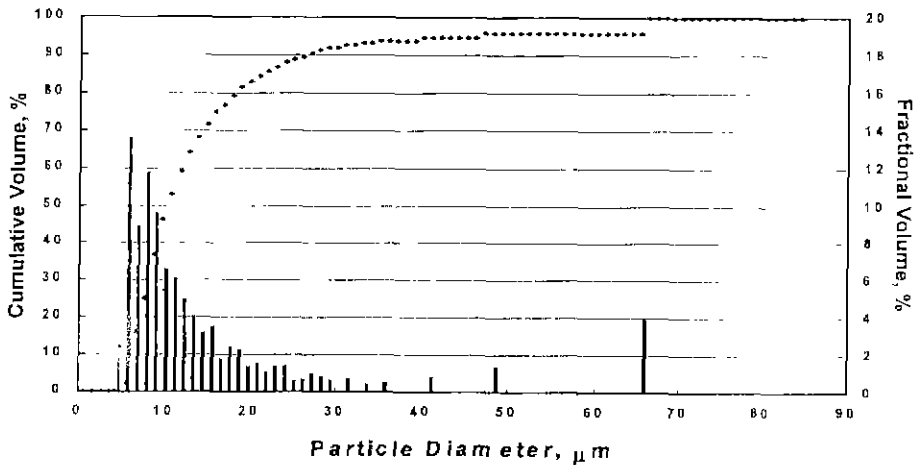


Fig. 9. Size distribution of soot particles from arc cracking process.

Table 6. Heavy metals in oils and soot

Items	Fresh Oil	Waste Oil	Soot
Cr	5.2	6.4	< 0.01
Pb	21.0	35.0	< 0.1
Ni	8.0	7.0	< 0.01
Mn	0.5	1.2	0.04
Al	23.0	31.0	0.1
Ca	1,999	920	0.1
Zn	792	432	0.3
Cd	3.2	3.3	< 0.01
Ba	1.9	5.4	< 0.01
Fe	19.0	34.0	12
V	2.0	1.8	< 0.01
Cu	8.0	1.4	< 0.01

(Instrument : ICP/Unit ppm)

석한 결과를 Table 6에 나타내었다. 신유와 폐유중의 중금속들은 윤활유 제조시 윤활기유의 성능을 개량하거나 또는 없는 물성을 보완¹⁷⁾하기 위해 넣은 첨가제 또는 엔진마모와 같은 외부의 영향에 의한 것들이다. 칼슘(Ca)과 아연(Zn)은 첨가제의 영향에 의한 것으로 신유에서 더 높은 수치를, 엔진마모에 의한 철(Fe)성분은 폐유에서 특히 높은 수치를 나타내었다. 검댕중의 중금속 농도는 대부분이 0.01 ppm 이하이므로 검댕의 재활용에 큰 문제가 되지 않는다.

4. 결 론

1. 발생기체의 성분을 분석한 결과, 수소 35~40%,

아세틸렌 13~20%, 에틸렌 3~4%이었고 CO는 미량 발생되어 전기아크에 의한 고온분해가 아세틸렌 계열의 고발열량의 기체발생에 효과적임을 알 수 있었다. 유해기체인 NO_x, SO_x의 농도가 배출 허용기준을 만족시키며, 발열량도 LPG나 LNG에 상응하므로 연료기체로의 활용이 가능하다

2. 반응후의 잔류물인 액상분(폐유)을 분석한 결과 고분자량의 물질이 이크의 고온에 의해 저분자량의 물질로 분해가 되었고, 파라핀계 탄화수소들은 고온일수록 탈수소 반응이 촉진된다는 것을 다량의 수소가스 발생으로 확인하였다. 또한 첨가제 성분은 신유를 사용할 때에 이미 많은 화학변화가 일어났음을 알 수 있었다
3. 반응후 발생된 검댕의 열중량, 입도분포 및 중금속 농도 분석을 실시한 결과 고정탄소의 함량이 60% 이상이며 평균 입경이 10.3 μm 이었고 중금속 농도는 대부분이 0.01 ppm 이하였다.

5. Nomenclature

- E : 활성화 에너지, kcal/mol
- k : 반응속도 상수, time⁻¹
- k₀ : 빈도인자(frequency factor), time⁻¹
- n : 반응차수
- R : 반응속도, mass fraction/time
- X : 질량분율

감사의 글

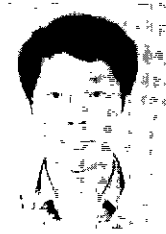
본 연구는 환경부에서 실시하는 G7 환경공학기술 연구개발 사업의 지원으로 실시되었습니다.

참고문헌

1. 윤활유희회보, 4월호, 윤활유희회 (1998).
2. 김주형, 조영수 : "폐유의 재활용 연구", 월간폐기물, 10월호 (1994).
3. 배재홍 외 2인 : "폐윤활유의 재활용 현황과 최신기술", 화학공업과 기술, 16(1), 30-40 (1998).
4. K. Weissermel and H-J Arpe : "Industrial organic chemistry", 1 Aufl., Weinheim, 55-56, Verlag Chemie, New York (1978).
5. 정기현 : "석유화학공업", 163, 보진제, 서울 (1986).
6. 강춘석 외 5인 : "윤활 기술 총론", Vol. 1, 76-77, 한국석유품질 검사소 (1992)
7. 김준형 외 8인 : "폐유의 전기이크 분해에 의한 고열량 열료기체 생산기술개발", KAERI/CR-46/98 46-50, 한국원자력연구소 (1997)
8. H.F. Mark, D.F. Othmer, C.G. Overberger, and G.T. Seaborg : "Encyclopedia of chemical technology", Vol.1, 239, Wiley Interscience, New York (1976).
9. 정재춘 "폐기물 처리", 189~227, 신평문화사, 서울 (1994).
10. C.R. Brunner and P.E. D.E.E. : "Handbook of incineration systems", 6-7, McGraw-Hill Book Inc., New York (1991).
11. 서용칠, 이성준, 김대환 : "산화분위에서의 다중폐기물

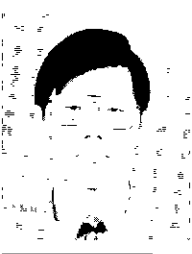
- 성분의 열적감량 연구", 보건과학 논집 제7권, 연세대학교 원주 (1997).
12. K.J. Fristky, D.L. Miller, and N.P. Cernausky "Methodology for modeling the devolatilization of refuse-derived fuel from thermogravimetric analysis of municipal solid waste components", J. Air & Waste Man. Assoc., 44, 1116 (1994)
13. 최세천 외 3인 "유기화학 실험", 315, 학구당, 서울 (1987)
14. C.F. Most, Jr. : "Experimental organic chemistry", 136~143, John Wiley & Sons, New York (1988).
15. 최세천 외 3인 : "유기화학 실험", 140, 학구당, 서울 (1987).
16. 정기현 : "석유화학공업" 176, 보진제, 서울 (1986).
17. 정근우, "윤활유 첨가제", 정밀화학, 여름호 (1997).
18. 강춘석 외 5인 : "윤활 기술 총론", Vol.1, 148, 한국석유품질 검사소 (1992).
19. H.F. Mark, D.F. Othmer, C.G. Overberger, and G.T. Seaborg : "Encyclopedia of chemical technology", Vol.4, 631-650, Wiley Interscience, New York (1976)

金仁泰



- 한국과학기술원 화학공학과 졸업
- 한국원자력연구소 근무

金正國



- 한국과학기술원 화학공학과 졸업
- 한국원자력연구소 근무

宋錦珠



- 연세대학교 산업환경학과 졸업
- 국립환경연구원 학연막사과정

徐容七



- 미국 Illinois Institute of Technology 졸업
- 연세대학교 산업환경학과 교수

金俊炯



- 연세대학교 화학공학과 종업
- 한국원자력연구소 알파폐기물 소각/고화기술개발 과제책임자