

## 감압증류에 의한 석유정제 상압잔사유와 폐윤활유의 혼합처리 및 공정모사

황종식<sup>†</sup> · 김형락 · 김명수<sup>\*</sup>

한화에너지(주) 기술연구소

<sup>\*</sup>명지대학교 화학공학과

(1994년 10월 29일 접수, 1994년 12월 30일 채택)

## Process Simulation and Vacuum Distillation of Petroleum Atmospheric Residuum with Waste Lube Oils

Jongsic Hwang<sup>†</sup>, Hyunrak Kim and Myungsoo Kim

Technical Research Center, Hanwha Energy Co., Ltd., P.O. Box 25, Incheon 404-210, Korea

(Received 29 October 1994; accepted 30 December 1994)

### 요 약

자동차용 내연기관에서 발생하는 폐윤활유를 석유정제 중질유분인 상압잔사유와 배합한 후 고비점 진증류(TBP) 장치를 이용한 감압증류실험을 통해 재정제함으로써 폐유 내 존재하는 유해물질들의 제거효율을 평가하였다. 본 실험을 통해 고품질의 정제연료유분과 아스팔트를 얻었으며 폐유 내 중금속, 회분 그리고 잔류탄소분의 95% 이상이 감압잔사유쪽으로 제거되었다. 상압잔사유분에 대한 폐유의 혼합비율을 0-20%까지 변화시키면서 수행된 감압증류실험을 통해 폐유 혼합비가 증가함에 따라 정제연료유분의 수율 증가와 물성개선 효과가 입증되었다. 이러한 실험결과는 PRO II를 이용한 공정모사 결과 값과도 잘 일치된 결과를 보여주었다.

**Abstract**—The removal efficiency of the contaminated constituents existing in the waste automobile lube oils mixed with petroleum atmospheric residues during a re-refining process was investigated by a vacuum TBP distillation. The refined fuel oils and asphalts with higher qualities were obtained by this process and more than 95% of heavy metals, ash and carbon residue contents in the waste lube oils were eliminated to vacuum residues. The increased yield and improved quality of distilled products were identified in the range of 0-20% blending ratio of waste lube oils to atmospheric residues. These experimental results showed the reasonable agreements with the calculated values provided by process simulation using PRO II.

### 1. 서 론

자동차용 윤활유를 교환할 때 발생하는 폐윤활유 내에는 인체에 유해한 각종 유기첨가제를 비롯하여 윤활작용 중 발생된 부산물, 외부 이물질의 혼입으로 인해 일어나는 화학반응 생성물 및 엔진 내 마모성분 등 매우

다양한 오염물질들이 포함되어 있다[1, 2]. 이러한 성상의 폐유가 적절한 회수, 재처리과정을 거치지 않고 무단 방류되거나 연료용으로 불법 유통될 경우 심각한 환경오염을 초래하게 된다.

이미 외국에서는 폐유로 인한 환경오염 문제를 인식하여 폐유 내 오염물질을 제거하고 자원의 재활용을

도모하고자 오래 전부터 상당한 연구가 수행되었으며 그 결과를 응용하여 다수의 재정제공정이 실제 가동되고 있다[3-6]. 산, 백토 처리공정을 비롯하여 용매추출, 화학 처리, 여과 및 흡착, 열분해 그리고 감압증류 등으로 요약될 수 있는 외국의 재정제 공정들은 대부분이 폐유로부터 신유의 품질수준과 동등한 재정제유를 얻고자 하는데 목적을 두고 있으며 실제 이로부터 얻어진 재생유가 엔진시험과 같은 윤활유 적응시험을 통과하여 [7] 재생 윤활기유로써 판매되는 사례도 적지 않다. 이에 비해 현재 국내의 폐유 재활용 사정은 외국에서 들여온 열분해 공정을 사용하는 일부의 경우를 제외하고는 대부분이 화학약품처리와 원심분리를 이용하여 단순분리하는 수준에 머무르고 있으며 따라서 축적된 기술을 바탕으로 하여 개발 상용화된 재정제 공정은 전무한 실정이다[8, 9]. 더구나 기존의 화학약품 처리법을 통한 폐유의 재정제 경우는 회분 제거율의 미비와 2차 폐기물 발생 등의 많은 문제점을 안고 있는 바 연료유로의 재사용[10-12]을 목적으로 하는 국내 폐유 재활용 실정을 감안한 새로운 정제 방법의 개발이 시급한 상황이다.

일반적으로 윤활유 제품 내에는 생산 당시 80-85부피%의 윤활기유와 15-20부피%의 고분자성 화학첨가제가 제품별로 적절히 배합되어져 있다. 이들은 고온, 고압이 유지되는 내연기관 내에 투입되어 윤활작용을 수행하면서 열화되어 산화, 중합 등의 여러 화학반응 과정을 통해 고형상의 슬러지[13, 14]를 형성한 후 폐유 중에 잔존하게 되며 연료유의 불완전 연소로 인해 엔진내벽에 침적된 코우크상의 물질들(주로 회분) 역시 윤활유의 세정작용 등으로 인해 폐유 중에 분산되어 분포하게 된다. 이러한 성상을 가지는 폐유의 경우 앞서 지적인 대로 간단한 약품 처리나 여과과정만으로는 상기 오염물질들의 충분한 제거 효과를 기대하기 어려우며 더욱이 2차 환경 폐기물의 발생 여지가 높아 새로운 정제 방법의 개발이 부득이다.

따라서 본 연구에서는 폐유를 감압증류과정을 통해 분별증류함으로써 일정온도 아래의 끓는점을 갖는 경질유분은 전량 연료유분으로 회수하고 분자량이 큰 탄화수소류와 중금속성분, 회분 및 고형슬러지는 잔사유분으로 잔류시켜 이들을 손쉽게 분리하는 방법을 고안하게 되었다. 기존 석유 정제 공정 중의 하나인 감압증류공정은 원유를 상압증류한 후 얻어진 잔사유분을 원료로 하여 고온 증류조건에서의 열분해(cracking) 현상을 방지하고자 적절한 감압상태하에서 운전하는 증류 방식으로 여기서 얻어진 감압증류유분은 일반 증류 제품에 재배합되거나 추가적인 공정을 통해 윤활기유로 생산되고 있으며 감압잔사유분은 도로포장용 아스팔트 제

품으로 생산되고 있다.

이러한 감압증류방식을 통해 국내 실정에 적합한 폐유 재정제 공정개발을 주목적으로 하여 현재 시장에서 발생되고 있는 폐유를 수거, 그 일반물성을 분석하였으며 수거된 폐유와 석유 정제과정 중에 얻어지는 아스팔트 생산용 상압잔사유를 일정 비율로 혼합하여 감압증류과정을 통해 재정제함으로써 고품질 저공해 연료유와 도로포장용 아스팔트 제품으로 분리 제조하고자 하였다. 상압잔사유와 혼합되어진 폐유가 감압증류분인 정제연료유의 물성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 폐유 배합비에 따른 정제연료유와 감압잔사유분의 물성변화를 관찰하였으며 이를 토대로 오염물질의 제거효과를 살펴보았다. 이후 위 결과들을 바탕으로 본 연구의 대상인 폐유를 상압잔사유와 혼합하여 기존 석유정제 시설인 감압증류공정을 통해 정제할 경우 공정은 전상에 큰 문제를 야기시키지 않고 우수한 물성을 지닌 저공해 재생연료유를 얻을 수 있는 적정 배합 비율을 구하고 아울러 혼합 비율별 정제연료유의 물성 및 수율을 예측하고자 공정모사(process simulation)를 수행하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 사용시료 및 물성

상압잔사유와 배합되어질 폐유 시료를 발생개소별, 용도별로 구분하여 2년동안 3회에 걸쳐 채취하였으며 윤활유 신유의 검사기준에 따라 이들의 일반물성을 측정하였다. 추가적으로 유분 내 유해물질의 거동을 살피기 위하여 회분함량, 금속성분 및 황성분 등을 분석하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 일정기간 사용후 발생된 폐유의 물성변화를 비교하기 위해 Table 1에 신유의 평균물성도 함께 실었으며 그 결과 점도지수의 증가와 유동점 및 점도 값의 경미한 변화로 미루어 수거된 폐유 시료 내에는 아직 열화생성물이 과량 존재하지 않음을 알 수 있었다. 이는 현 상태의 폐유 시료가 제조사의 추천 사용기간이 지나지 않은 상태에서 수거된 결과에서 기인하는 것으로 현재의 자동차용 엔진오일 교환시기가 전반적으로 다소 이르다는 사실을 간접적으로 확인할 수 있었다. 버스회사에서 주로 회수된 디젤엔진용 폐유의 황분함량이 가솔린엔진 용도로 사용된 경우보다 약 2배 가량 높은 것은 엔진 내에서 미연소된 디젤 연료유 중의 황 성분이 윤활유 내로 회석되어졌기 때문이다. 그리고 황산화물 함량의 경우 신유에 비해 그 값이 감소된 특이한 결과를 볼 수 있는데 이로부터 초기에 신유에 포함된 첨가제 내 유기금속성분이 사용시간이 경과함에 따라 반응을 통해 감소하고

Table 1. Average properties of new and used oils

	For gasoline engine			For diesel engine	
	New oil	Car center	Taxi	New oil	Bus
Specific gravity, g/cm <sup>3</sup>	0.8696	0.8828	0.8795	0.8835	0.8911
API gravity		28.79	29.39		27.29
Viscosity, cSt					
@ 40°C	91.93	75.42	65.48	104.90	106.62
@ 100°C	14.19	13.93	10.69	14.52	15.23
Viscosity index	160	192	153	143	156
Pour point, °C	-31	-39	-39	-35	-36
Sulfated ash, wt%	1.03	0.90	0.83	1.46	1.19
Total acid number, mgKOH/g		3.70	5.89		4.50
Sulfur, wt%		0.40	0.33		0.80
Insolubles, wt%					
pentane		0.070	0.075		0.072
toluene		0.092	0.043		0.035
Moisture, wt%		1.05	0.36		0.28
Carbon residue, wt%		1.64	1.31		2.23

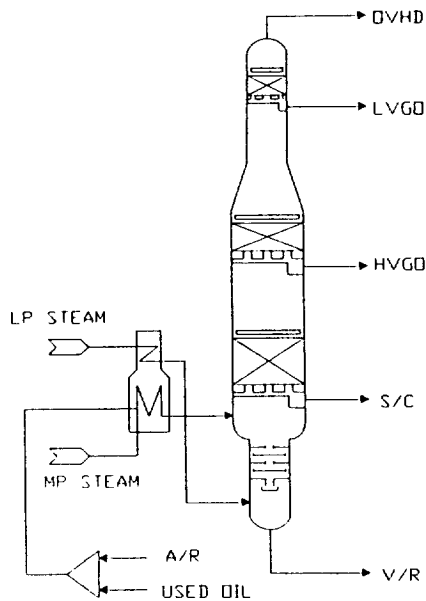


Fig. 1. Schematic diagram of vacuum distillation unit.

있음을 추측할 수 있었다. 그러나 이후 이 값들은 엔진 내부의 퇴적물이나 불완전 연소 생성물들에 의해 점차 증가하는 현상을 보일 것으로 예견된다.

## 2-2. 실험 및 분석 방법

본 연구에서는 감압증류공정도인 Fig. 1에서 보는 바와 같이 상압잔사유와 혼합되어진 폐윤활유가 기존의

석유정제 시설인 감압증류탑 내에서 분리, 정제되어질 때 혼합유속에 존재하던 오염물질들이 정제유인 감압증류유분속에 얼마만큼 존재하게 되는지 즉, 증류과정 중에 제거되어 잔사유인 아스팔트 속에 얼마만큼이나 잔류하게 되는지를 실험실적으로 확인하였다.

상기의 목적에 맞는 연구를 위하여 다음의 순서로 실험을 수행하였다.

(1) 석유정제 시설의 상압증류공정을 통해 얻어진 아스팔트 생산용 상압잔사유에 일정 부피 비율로 폐윤활유를 혼합한 후 시료가 균일한 상태로 이르도록 30여분간 저어 주었다.

(2) 혼합유의 비점 범위별 분리 정제를 위하여 실험실적인 방법으로서 중질유분의 감압증류 실험장치인 고진공 진증류점(고비점 TBP, Cecil Minidist Plus Type C22L)장치를 사용하였다. 이는 실제 감압증류공정에서 운전되고 있는 정제 조건을 그대로 적용하여 비점 범위별로 분별 증류할 수 있는 실험적 증류장치로 380°C, 440°C, 520°C, 560°C의 비점범위별로 각각 경유, 경질감압경유, 중질감압경유, Swing Cut 그리고 잔사유분인 아스팔트를 얻을 수 있다.

(3) 앞서 (2)에서 분별정제된 각 유분들과 원료인 혼합유에 대해서 세부항목별 분석을 수행하였다. 분석 기기로는 비중은 TANAKA DA-200, 유동점은 APTEM VO4701, 동점도는 CANNON Viscometer CAV3 PC, 잔류탄소는 YOSHIDA CCR-AE1, 황분석은 XRF : TANAKA RX500S, 금속성분은 ICP : LEEMAN LAB PS 1000이 사용되었다.

Table 2. Properties of used oil and its vacuum distillates

	Used oil	~380℃	380-440℃	400-500℃	500℃ +
Yield					
vol%	-	6.64	44.81	31.16	16.09
wt%	-	6.57	44.19	30.56	17.51
Properties					
Viscosity, cSt @50℃	-	9.2	16.1	29.9	1294
					@ 100℃
Specific gravity(15/4℃)	0.8945	0.8714	0.8687	0.8645	0.9594
Pour point, ℃	-39	-	-15	-12	24
Conradson carbon residue, wt%	1.798	0.0396	0.0579	0.0130	10.082
Ash, wt%	0.8998	0.011	0.012	0.011	5.084
Water, vol%	1.30	-	-	-	-
Elemental analysis					
Sulfur, wt%	0.430	0.268	0.172	0.170	0.688
Pb, ppm	693.9	3	6	0.4	3946
Cr, ppm	4	0	0	0	25
Cd, ppm	1	0	0	0	0.4
Ca, ppm	1476	0	0	0	8429

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1. 폐유만의 감압증류실험

우선 폐유 자체의 분리수율을 파악하기 위하여 전술한 실험순서에 따라 폐유 100%의 시료를 대상으로 감압증류하였으며 비점 범위별 정제 수율 및 물성을 측정하여 그 결과를 Table 2에 수록하였다. 본 연구의 실험들에서 사용된 폐유의 경우 현재 발생되고 있는 전체 폐유의 물성을 대표할 만한 시료를 확보하고자 앞서 Table 1에서 살펴본 바대로 주된 발생개소별(버스회사: 카센타: 택시회사)로 회수되어진 폐유를 각 업소의 평균 폐유 발생량을 기준으로 하여 6:3:1의 비율로 재배합하여 사용하였으며 그 물성 역시 Table 2에 함께 나타내었다.

폐유로부터 얻어지는 재정제 연료유분, 즉 감압증류유분(<500℃)의 회수율은 Table 2에서 보는 바와 같이 약 83부피%를 나타냈으며 대부분의 성분이 고분자 화합물인 잔사유분(>500℃)의 경우는 약 16부피%였고 나머지 1부피%는 수분에 해당한다. 이상의 결과로부터 폐유가 상압잔사유와 혼합되어져 아스팔트 생산시설에서 감압증류되어질 경우 수분을 제외한 기준으로 연료유분과 아스팔트 유분으로의 재정제 수율은 100부피%에 이르게 된다. 따라서 본 처리방식은 기존의 타 정제방법들(대략 80부피% 수율)과 비교할 때 각종 2차 폐기물 즉 산슬러지 및 잔사오염물질들을 발생시키지 않을 뿐만 아니라 수율 면에서도 매우 우수한 바람직한 재정제 방법이라 할 수 있다. 아울러 폐유 중에 함유되어

있는 오염물질들의 제거율을 각 성분별로 환산하여 살펴보면 회분, 잔류탄소분, 납 성분이 각각 98.8, 98.2, 99.6%를 보이는 등 대부분의 유해 오염성분들이 98% 이상의 높은 제거율을 나타내고 있다. 이로부터 본 폐유 시료를 일정 비율의 상압잔사유와 혼합하여 감압증류할 경우 폐유 내 대부분의 중금속성 유해성분들이 정제연료유분 내에는 거의 존재하지 않고 전량 아스팔트용 잔사유 내로 회수되어짐을 쉽게 예측할 수 있었다.

#### 3-2. 폐유와 상압잔사유 혼합유의 감압증류실험

상압잔사유에 5, 10, 20부피%로 폐유를 혼합하여 감압증류한 실험결과를 Table 3에 나타내었다. 증류후 얻어진 비점 범위별 유분의 물성측정은 편의상 앞서의 Fig.1에서 표시된 바 있는 VGO(vacuum gas oil)와 swing cut분을 합한 정제연료유분, 즉 감압증류유분(DIST, <560℃)의 경우와 잔사유분(RES, >560℃)으로 나누어 실시하였다. 실험결과 정제연료유의 수율은 증가한 반면 잔사유의 수율은 감소하였다. 이는 앞서 살펴본 바대로 배합되어진 폐유 내 대부분의 양(83부피% 이상)이 비점범위가 500℃ 이하인 유분들로써 이들이 감압증류유분으로 회수되어졌기 때문이며 이로부터 고부가가치 정제 연료유분의 수율 향상이 기대되어진다.

비점 범위별로 얻어진 유분의 물성변화에 있어서 점도와 비중은 증류유분의 경우 폐유 배합량이 증가함에 따라 그 값이 점차 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과 역시 폐유 내 경질유분(비점범위 500℃ 이하인 유분)

Table 3. Properties of mixed oil and its vacuum distillates

	5 vol%			10 vol%			20 vol%		
	feed	<560	>560	feed	<560	>560	feed	<560	>560
Yield									
vol%	-	52.45	47.55	-	55.54	44.46	-	68.28	31.72
wt%	-	49.64	50.36	-	52.73	47.27	-	65.54	34.46
Properties									
Viscosity, cSt @ 50°C	429	43.1	-	369	36.3	-	-	-	-
@ 100°C	-	-	2266	-	-	1853	-	-	2364
Specific gravity(15/4°C)	0.962	0.916	1.027	0.959	0.914	1.026	0.945	0.900	1.020
Pour point, °C	15.0	42.0	48.0	12.0	39.0	45.0	12.0	32.0	42.0
Conradson carbon residue, wt%	10.37	-	22.06	9.58	-	22.54	7.51	0.53	21.89
Ash, wt%	0.142	0.002	0.199	0.172	0.003	0.314	0.271	0.005	0.781
Water, vol%	0.1	-	-	0.1	-	-	0.23	-	-
Sulfur, wt%	3.56	2.54	4.91	3.43	2.26	4.88	2.88	1.93	4.67

들이 감압증류유분 내에 포함되고 고분자 물질을 비롯한 기타 중질성분들이 잔사유에 남게 됨으로써 야기된 결과이다. 유동점의 경우는 폐유의 혼합량이 증가함에 따라 그 값이 감소하였는데 이러한 강하원인으로는 연료유분의 경우 유동점이 낮은, 즉 유분의 유동점을 높이는 왁스(wax) 성분이 제거된 폐유 내 윤활기유분이 혼합된 결과이며 아스팔트 성분인 잔사유분의 경우는 폐유 내 잔사유분속에 다량 함유되어 있던 고분자 화합물인 유동점 강하제가 감압잔사유분쪽으로 잔류하게 되어 일어난 결과이다.

정제연료유분에 대한 오염물질의 제거 효율은 회분과 잔류탄소분 변화에 잘 나타나 있는데 각각 98% 이상, 93% 이상의 값을 보였다. 기타 유해성분의 경우도 비록 본 실험의 결과에서는 나타나 있지 않으나 회분 및 잔류탄소분의 제거 정도로 미루어 앞서 폐유만의 실험에서 나타났듯이 대부분의 중금속 성분들이 정제연료유분에 함유되지 아니하고 거의 잔사유분쪽으로 잔류하였으리라 판단된다. 앞서의 Table 2와 3의 결과에서도 나타난 이러한 우수한 오염물질 제거효율은 다음의 이유로 설명된다. 먼저 주된 관심이 되는 회분에 대하여 살펴보면 이들은 탄화수소 화합물을 815°C의 전기로에서 완전히 연소시켰을 때 타고 남은 재(ash)로써 확인되며 여기에는 금속성분이나 기타 오염물질들이 다량 함유되어 있으며 이들이 함유된 폐유와 상압잔사유가 혼합되어진 후 감압증류될 경우 본 실험결과에서도 확인한 바와 같이 연료유분속의 회분함량은 극미량에 지나지 않고 그 대부분은 비점범위 내 존재하던 유분들과의 비중 차로 인해 중질유분인 감압잔사유쪽에 잔류하게 되므로 결국 감압증류에 의한 회분제거 효과는 월등하게 된다. 다음으로는 잔류탄소분의 경우로 여기서 잔류탄소분이라 함은 고온의 연소과정에서 열분해 등에 의해 coking

성향을 갖는 다환의 방향족 화합물 즉 아스팔트성분(asphalten)이 주가 되며 혹은 1차 열분해 과정을 통해 생성된 일부 불안정한 불포화탄화수소가 불완전연소나 환화반응(cyclization), 축합반응 등을 통해 형성한 코우크(coke)를 일부 포함하기도 한다. 이들 또한 비점이나 휘발도가 감압증류분에 비해 현저히 떨어져 거의 전량이 잔사유분으로 분리된다.

또 다른 오염물질로 중금속성분에 대하여 살펴보면 그 근원에 따라 크게 3가지로 구별할 수 있다. 첫째 원유자체속에 함유되어 있던 것으로 Ni, V, Fe 등을 들 수 있으며 대개는 수 ppm에서 수백 ppm까지 원유에 따라 그 함유량은 다르다. 이들은 대개 분자량이 크고 비점이 매우 높은 다환방향족 화합물과 염의 형태로 결합되어져 있어서 비점 및 휘발도에 따라 감압증류탑 내에서 분리되어질 때 거의 전량이 잔사유로 회수된다. 둘째로 폐윤활유속에 함유되어 있는 첨가제들로부터 기인한 것으로써 분자량이 수만에서 수백만에 이르는 공중합체(copolymer) 내에 결합되어진 Ca, Mg 등이 있다. 이들 또한 원유의 경우와 마찬가지로 증류과정에서 열분해 등에 의해 경질탄화수소로 전환되는 일부를 제외하면 거의 전량이 감압잔사유로 잔류한다. 셋째로 엔진의 초기 시동시나 고속주행시 실린더 내벽과 밸브 등의 마모에 의해 생성된 금속성분들로서 각 구성부의 합금소재 금속이 되는 Fe, Cu, Al, Pb 및 Cr 등이 이에 해당된다. 이와 같이 생성된 것들이 폐유 중에 함유된 중금속성 오염물질의 대부분을 차지하며 고분자화합물과 화학적 결합을 이루는 앞서의 두 경우와 달리 금속이온이나 금속덩어리 형태로 그 자체가 하나의 입자군을 형성하고 있다. 이러한 금속성분 또한 감압증류탑 내에서 정제되어질 때 감압잔사유쪽으로 잔류하게 된다.

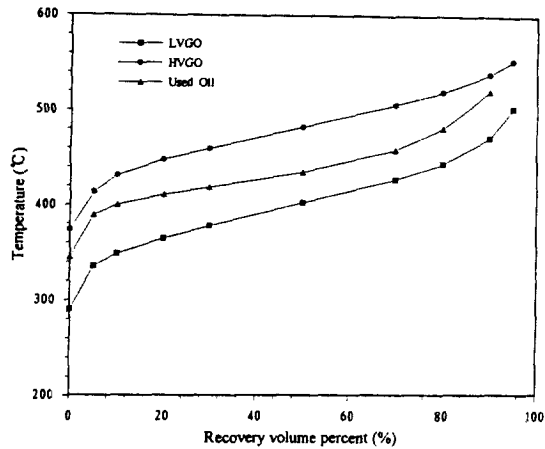


Fig. 2. Distillation curves of used oil and distilled products by ASTM D1160 method[15].

### 3-3. 혼합유의 감압증류 처리를 위한 공정모사

Fig. 1과 같이 실제 석유정제 시설의 감압증류 공정을 이용하여 상압잔사유분과 폐유를 일정비율로 혼합하여 처리할 경우 이에 따른 product의 물성과 수율 변화를 예측하고 이로부터 공정설계의 기초자료를 확보하기 위하여 미국 SIMSCI사에서 개발한 PRO II 모사 프로그램을 이용, 공정모사(process simulation)를 수행하였다. 본 공정모사에 사용된 운전변수 값은 공정 설계 자료를 바탕으로 하여 실제 운전자료와 실험자료를 이용하여 보정하였으며 대략적인 공정 모사결과를 예측하기 위하여 우선 폐유허활유의 증류성상을 알아보기 위한 실험을 수행하였다. 이는 감압증류 공정의 cut 온도에 따라 배합된 폐유가 어떤 fraction의 유분으로 회수될지에 대한 사전 정보를 제공하여 주며 Fig. 2에서는 ASTM D1160 실험법[15]을 통해 얻은 경질 감압경유(LVGO, light vacuum gas oil)와 중질 감압경유(HVGO, heavy vacuum gas oil) 그리고 폐유의 증류성상을 나타내었다. 기대한 바대로 폐유의 증류성상은 LVGO와 HVGO의 중간쯤으로 나타나 유허활유의 조성이 어느 정도의 비점 범위를 갖고 있는지를 증류곡선의 형태로 부터 쉽게 알 수 있었다.

증류곡선의 형태로부터 알 수 있는 또다른 사실은 폐유의 경우 회수율 0-10 부피% 까지, 그리고 70-100 부피%까지는 그 기울기가 급격히 변화하여 HVGO나 LVGO와는 다른 일면을 나타낸다는 것이다. 이러한 경향은 유허활유의 고유 물성에서 기인한 것으로 내연기관용 유허활유의 제품생산 당시 원료로 사용되는 유허활유의 엄격한 점도 규격 조절에서 기인하는 것으로서 단순히 cut 온도 기준으로 생산되는 HVGO나 LVGO에 비해

Table 4. Various operation parameters in simulation of vacuum distillation unit

Operation parameter	Input data
Theoretical plate number	9
Heater outlet temperature	400°C
Cutting temperature	
LVGO	155°C
HVGO	309°C
Swing cut	382°C
Tower top pressure	80 mmHg
Flash zone pressure	100 mmHg
Stream flow rate	
Feed	20,000 B/D
LVGO	2,660
HVGO	6,110
Swing cut	2,100
Vacuum residue	9,010
Steam flow rate	
Middle pressure steam	2272 Kg/hr
Stripping steam	1430 Kg/hr

조성분포가 균일하기 때문이다. 특히 70-100 부피%의 범위는 제품생산시 전체 배합량의 15-20 부피% 까지 차지하는 고분자 첨가제에 의한 영향이라 볼 수 있다. 폐유의 일반성상에서 기인한 또다른 증류특성으로는 대략 75 부피% 정도에서 발견된 감압증류기기의 압력 변동을 들 수 있다. 75 부피% 이전까지 1.00 mmHg가 유지되어 오던 system 압력이 이후 부피%가 증가할 수록 3-5 mmHg까지 증가하였다. 이는 장시간의 엔진 내 고온 유허작용으로 인해 이미 열화되어져 불안정한 상태로 존재하던 폐유 내 일부 탄화수소분이 열분해되어 경질화되기 때문으로 판단되었다.

Table 4에는 공정모사에 적용된 운전모사조건을, 그리고 Fig. 3-5에는 배합량에 따른 모사결과를 나타내었다. 폐유가 혼합되지 않고 상압잔사유만을 감압 증류하였을 경우의 모사에는 계산 기준이 되는 프로그램 내 SPEC(specification)은 유량을 기준하였으며 그 외에 tray 2단과 7단의 유체 유량은 거의 없는 것으로 정하였는데 이는 감압공정의 특징적인 tray 형태에 준한 것이다. Case study(폐유 2-20% 혼합)의 경우에는 위의 모사를 바탕으로 하여 SPEC을 tray 온도로 두었다. 이는 비록 상압잔사유에 폐유가 배합된다 하더라도 LVGO와 HVGO의 cut 온도를 바꾸어 운전하지는 않을 것으로 예상되기 때문이다. 감압잔사유(V/R, vacuum residuum)의 경우는 이와 달리 원래의 유량 SPEC을 SP.GR (specific gravity) SPEC으로 하였는데 이는 감압증류 공정의 가장 중요한 운전기준이 되는 감압잔사유분 아

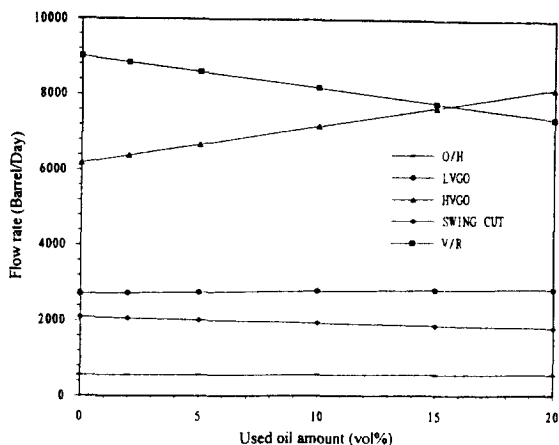


Fig. 3. Effect of used oil mixing amounts on flow rates of products.

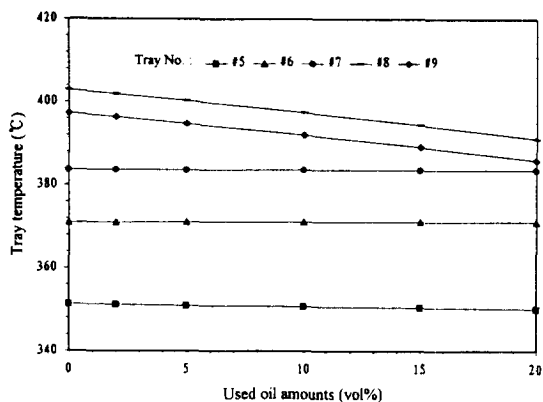


Fig. 4. Effect of used oil mixing amounts on tray temperatures.

스팔트 제품의 침입도(penetration number)와 효과적으로 연결짓기 위함이다.

폐유를 혼합하여 나타난 결과 중 두드러지는 점은 우선 product, 특히 HVGO와 감압잔사유의 유량 변화이다. 앞서의 ASTM D1160 증류곡선에서 HVGO와 LVGO의 중간정도 끓는점 범위를 나타내는 폐유를 실제 공정에서 처리할 경우 분리 수율 및 그 분포는 실제로 운전되고 있는 감압증류탑 내의 cut 온도나 stripping steam의 양 등에 의해 직접적인 영향을 받게 되므로 비교적 높은 온도로 운전되고 있는 실제 공정 현황을 모사한 결과, 혼합된 폐유의 대부분이 HVGO 쪽으로 분리되어 수율 증가를 나타내게 되었다. 또한 V/R의 경우는 SPEC을 stream의 SP.GR로 두었기 때문에 더 많은 양이 flash zone에서 기화되고 그 결과 유량이 감

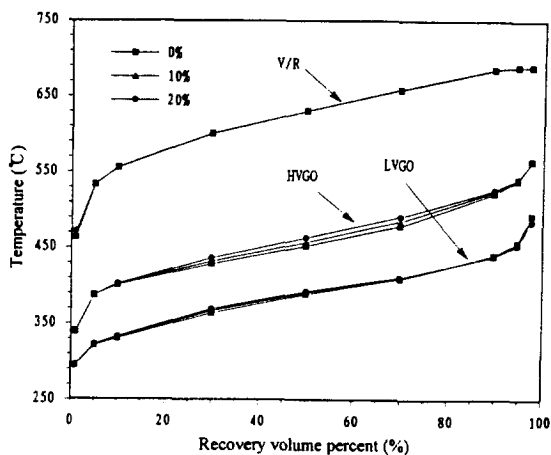


Fig. 5. Effect of used oil mixing amounts on TBP(true boiling point) of products.

소되게 된다. 일례로 폐유를 20% 혼합할 경우 HVGO는 30% 정도의 수율 증가(액상부피기준)를 V/R의 경우는 19% 정도의 감소를 보였다. 이와 같은 해석은 Fig. 3-5의 여러 결과들에도 적용이 되는 원칙으로서 LVGO에는 보다 heavy한 fraction이 그리고 HVGO에는 보다 light한 fraction이 더 섞여지는 것으로 보아도 무방하다. 따라서 LVGO의 경우 미소한 유량의 증가와 아울러 SP.GR의 증가, 분자량 증가 및 증류곡선의 상향이동 등으로 나타나며 이에 반해 HVGO의 경우 SP.GR의 감소, 분자량 감소 그리고 증류곡선의 하향이동이 설명된다.

결론적으로 전체적인 모사 결과 값으로부터 폐유의 혼합처리는 V/R 유량감소, HVGO 유량증가로 요약되며 본 연구에서 검토된 폐유 혼합 비율 내에서는 각각의 정제유분의 물성이나 수율 면에서 공정운전에 심각한 정도의 부정적 영향을 미치는 요소는 없는 것으로 판단되었다. 아울러 이러한 결과들은 앞서의 혼합 비율별 감압증류 실험결과들과도 잘 일치하는 것으로 본 연구의 정제방법이 현장에 적용되기에 대체로 무리가 없음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

자동차용 내연기관에서 발생하는 폐윤활유를 아스팔트 생산용 상압잔사유와 배합하여 2차적 폐기물 발생을 억제하고 정제연료유분과 아스팔트 감압잔사유분을 얻고자 고비점 진증류(TBP) 실험장치를 이용한 감압증류 실험을 수행하였으며 아울러 공정모사를 통해 혼합 비율별 실제 공정처리시의 수율 및 물성을 예측한 결과는 다음과 같다.

(1) 배합된 폐유는 80% 이상이 정제연료유분으로 20% 이하의 성분이 잔사유분인 도로포장용 아스팔트로 잔류되어 투입된 전량이 적절한 용도의 제품으로 재이용 가능하게 된다.

(2) 정제연료유분에 대한 유해물질의 제거효율은 회분, 납 성분 및 기타 중금속이 98% 이상이고 잔류탄소분 역시 95% 이상으로 매우 뛰어났으며 정제연료분의 저유황화, 저점도화 등의 물성개선효과도 함께 나타났다.

(3) 폐유 중의 환경오염 유발물질들이 감압잔사유분 속에 잔류되어 도로포장용 아스팔트 제품으로 고품화 처리 가능하게 됨으로써 폐기물 처리측면에서 완벽한 환경관리 효과를 나타내고 있다.

(4) 공정모사를 수행하여 감압증류 공정에서 실제 폐유를 상압잔사유와 혼합처리하였을 경우의 product 물성 및 수율을 예측한 결과 전체적으로 LVGO에는 보다 중질한 유분이, HVGO에는 보다 경질한 유분이 더 섞여지는 것으로 간단히 요약될 수 있었다. 한편, 물성면에서는 LVGO의 경우 평균분자량과 비중의 증가 및 증류곡선의 상향이동을 보이며 HVGO의 경우 평균 분자량 및 비중의 감소 및 증류곡선의 하향이동을 보였으며 수율 면에서는 V/R이 감소하며 VGO 유분이 증가한 것으로 미루어 앞서의 혼합비율별 감압증류 실험결과들과 잘 일치함을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1. Cotton, F.O., Whisman, M.L., Goetzinger, J.W.

and Reynolds, J.W.: *Hydrocarbon Processing*, **56** (9), 131(1977).  
 2. Goetzinger, J.W., Cotton, F.O. and Whisman, M.L.: *The Oil and Gas Journal*, **73**, 130(1975).  
 3. Sequeira, A., Sherman, P.B., Douciere, J. U. and McBride, E.O.: *Hydrocarbon Processing*, **58**(9), 155 (1979).  
 4. Pyziak, T. and Brinkman, D.W.: *J. Soc. Tribologist and Lubrication Engineers*, **49**, 339(1993).  
 5. Linnard, R.E. and Henton, L.M.: *Hydrocarbon Processing*, **58**(9), 148(1979).  
 6. Whisman, M. L., Reynolds, J. W., Goetzinger, J. W., Cotton, F. O. and Brinkman, D. W.: *Hydrocarbon Processing*, **57**(10), 141(1978).  
 7. Reynolds, J. W., Whisman, M. L. and Thompson, C. J.: *Hydrocarbon Processing*, **56**(9), 128(1977).  
 8. 배재흠: 화학공업과 기술, **12**(1), 30(1994).  
 9. 방형국: 석유와 윤활, **10**(2), 13(1993).  
 10. 김주향: 첨단환경기술, **Oct.**, 63(1994).  
 11. 최익수: 윤활기술교육, **Jun.**, 2(1992).  
 12. 도갑수, 백경일, 최균범: 한국폐기물학회지, **7**(2), 101(1990).  
 13. Takatsuka, T., Kajiyama, R., Hashimoto, H., Matsuo, I. and Hanazawa, T.: *J. Chem. Eng. of Japan*, **22**(2), 149(1989).  
 14. Kumar, P. and Kunzru, D.: *The Can. J. Chem. Eng.*, **65**, 280(1987).  
 15. Annual Book of ASTM Standards, **5**, 390(1994).