

## 초임계 유체에 의한 폐윤활유의 재활용에 관한 기초연구

배효광<sup>†</sup> · 서정태

영남대학교 공과대학 화학공학과  
(1995년 5월 12일 접수, 1995년 8월 25일 채택)

## Fundamental Study on Regeneration of Waste Lubricating Oil with Supercritical Fluid

Hyo Kwang Bae<sup>†</sup> and Jeong Tae Seo

Department of Chemical Engineering, Yeungnam University  
(Received 12 May 1995; accepted 25 August 1995)

### 요 약

반유통식의 초임계 유체 추출장치에서 초임계 상태에 있는 프로판을 용매로 사용하여 383 K, 423 K, 473 K의 온도와 8.0-16 MPa의 압력범위에서 폐윤활유의 재생실험을 실시하였다. 회수된 재생윤활유의 성상 및 불순물을 분석한 결과 모든 실험조건에서 재생연료로써의 환경기준치를 만족하였고 재생유의 성상과 불순물의 함량을 미루어 보아 최적한 추출조건은 423 K, 10 MPa이었다. 또한 추출수율은 온도가 높을수록 압력에 크게 영향을 받으며 최대 85% 이상이였다.

**Abstract**—The regeneration of waste lubricating oil was carried out under the conditions of temperatures 383 K, 423 K and 473 K, and 8.0-16 MPa pressure range by using propane solvent at supercritical condition. The contents of impurities and heavy metals contaminated in the refined oils that were regenerated at all the experimental conditions were fully satisfied the environmental criteria when used as fuel. The extraction yield was up to about 85%, according to the increase of pressure, but the optimum condition was likely to be that of 423 K and 10 MPa, considering the physical properties such as color and impurity contents in the refined oil.

**Key words:** Supercritical Fluid, Extraction, Waste Lubricating Oil, Regeneration, Propane

### 1. 서 론

국내 자동차용으로 사용되는 윤활유는 1992년도에 약 28만 kl이며 연평균 사용 증가율을 약 18%로 추정하면 약 47만 kl의 윤활유가 금년도에 사용될 것으로 예상된다[1]. 폐윤활유의 발생율을 65%, 회수율을 발생율의 60%로 추산하면 자동차로부터 생긴 폐윤활유의 회수량은 연간 약 18만 kl로 예상되고 있다[3]. 최근까지는 이러한 폐윤활유 중 일부분만이 정제유로 재생되고 대부분은 벙커씨유 등과 함께 혼합하여 연료유로 사용되어 왔으나 환경오염에 대한 인식이 높아지면서 정제되지 않은 폐윤활유가 연료유로 사용되는 것이 강력히 규제되고 있으므로 회수 가능한 폐윤활유는 정제하여 연료유 또는 재생 윤활유로 사용하여야 하게 되었다.

폐윤활유는 윤활기유 성분외에 첨가제에서 혼입된 금속성분 및 탄소매연, 산화 또는 할로젠화 반응으로 생성된 성분, 폐윤활유의 수집과정에서 혼입될 수 있는 성분으로 구성되어 있으며 이들의 불순물을 제거하는 재래식의 재생공정에는 황산과 활성백토에 의한 처리공정과 감압증류에 의한 처리공정으로 대별된다. 전자는 다량의 산과 백토의 슬러지가 생성되어 2차의 공해가 유발되며 후자의 처리공정은 높은 온도로 가열하여 감압증류하므로써 에너지의 소모가 많은 결점이 있다.

최근 연구 개발되고 있는 초임계 유체에 의한 추출공정은 위에서

언급한 재래식의 처리공정과 달리 낮은 온도에서 조업할 수 있고 추출된 물질을 용매로부터 회수할 때 온도 또는 압력의 조절로써 용매로부터 간단히 분리할 수 있는 공정이며 이와 유사한 공정으로써 원유의 상압증류과정에서 얻은 중질유로부터 경질유분을 초임계 상태의 프로판으로 추출하고 탈아스팔트하는 공정은 이미 상용화되어 있다[3, 8]. 본 연구에서는 반유통식 장치에서 초임계 상태의 프로판을 용매로 사용하여 383 K, 423 K, 473 K의 온도와 8.0 MPa-16.0 MPa의 압력범위에서 폐윤활유의 재생특성과 재생윤활유 중의 불순물의 성분을 분석하여 재생연료유로써의 기준에 적합한 지를 검토하였으며 최적한 추출온도와 압력, 용매 단위량당 추출용질의 양, 추출수율의 실험조건에 따른 영향을 검토하였다.

### 2. 실험

#### 2-1. 시료와 시약

시중 특정제품의 윤활유를 자동차의 엔진오일로 사용한 후 다시 채취하여 폐윤활유의 시료(W-1)로 사용하였고 또 각지에서 회수한 폐윤활유를 1차 처리하여 수분과 고형성분의 일부를 제거한 시료를 폐유 처리업소로부터 공급받아 시료(W-2)로 사용하였으며 비교를 위하여 Table 1에 재생유와 함께 성상과 성분의 분석결과를 나타내었다. 초임계 상태의 용매로 사용된 프로판은 순도가 95.9%의

Table 1. Analysis results of refined oil from waste lubricating oil(W-2)

Temp. [K]	Press. [MPa]	Color [ASTM]	Water content [ppm]	Residual carbon [wt%]	Ash content [wt%]	Sulfur content [wt%]	Acid value [mg-KOH/g]	Metals[ppm]		
								Pb	Cr	Cd
383	8.0	D8.0	657	0.55	0.38	0.53	0.04	18.1	1.6	0.1
	10.0	D8.0	-	0.73	0.40	0.39	0.03	10.8	1.2	0.1
	13.0	D8.0	-	0.57	0.42	0.30	0.06	20.9	0.2	0.2
	16.0	D8.0	917	0.71	0.49	0.45	0.06	21.3	1.3	0.2
423	8.0	4.5	-	0.12	0.05	0.35	0.01	8.6	None	0.1
	10.0	L7.5	717	0.34	0.27	0.36	0.03	10.8	0.7	0.1
	13.0	D8.0	590	0.39	0.24	0.39	0.04	19.8	0.6	0.2
	16.0	D8.0	833	0.54	0.37	0.78	0.06	16.0	0.2	0.1
473	8.0	L3.5	-	0.09	None	-	-	None	1.3	0.4
	10.0	L3.5	-	None	None	0.22	0.05	None	1.1	0.1
	13.0	L6.5	469	0.20	0.15	0.29	0.05	2.1	1.1	0.0
	16.0	D8.0	667	0.21	0.09	0.29	0.05	None	0.7	0.0
Sample(W-2)		D8.0	2706	0.90	0.46	0.48	0.07	19.6	1.3	0.2
*		-	10000	8.0	1.5	1.0	-	100.0	10.0	2.0

\*: Environmental criteria of fuel oil regenerated from waste lubricating oil

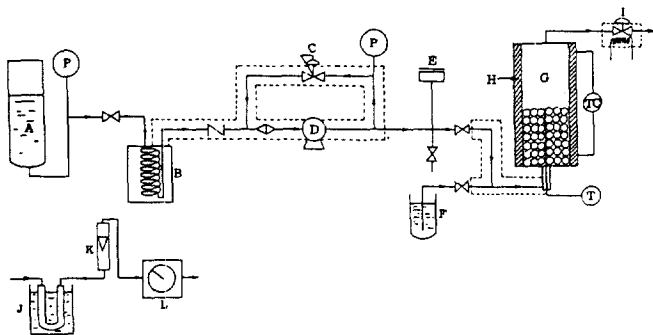


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for supercritical fluid extraction.

- |                             |                             |
|-----------------------------|-----------------------------|
| A : Propane cylinder        | I : Micrometering valve     |
| B : Cooling unit            | J : Cold trap               |
| C : Back pressure regulator | K : Rota meter              |
| D : Liquid pump             | L : Wet flow meter          |
| E : Rupture disk            | P : Pressure gauge          |
| F : Oil reservoir           | T : Thermometer             |
| G : Separator               | TC : Temperature controller |
| H : Heating element         |                             |

LPG를 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

## 2-2. 실험방법

Autoclave사의 초임계 추출장치(Model #08U 06 50 FS)의 일부를 개조한 Fig. 1과 같은 장치를 사용하여 회분식 추출실험을 수행하였다. 실험을 시작하기 전에 장치내부의 공기를 진공펌프로 뽑아낸 후 감압상태에서 폐윤활유의 시료를 추출조에 일정량 공급한다. 용매인 프로판이 액상으로 공급될 수 있도록 거꾸로 세운 프로판 cylinder로부터 용매를 공급하고 완전한 액화를 위하여 냉각조를 거친 후 고압용 정량 액체펌프에 의하여 실험압력까지 가압된다. 압력은 배압조절기에 의하여 일정하게 조절되며 사하중 압력계(Asakawa, Fk103)에 의하여 보정된 Bourdon형 압력계로 측정하였다. 압축된 유체는 실험온도까지 예열되어 폐윤활유가 들어있는 추출조로 들어간다. 추출조는 내경 17 mm, 길이 270 mm, 내용적이 약 63 cm<sup>3</sup>이고 내용적의 반 정도를 직경이 약 3 mm인 유리구로 채워서 유체가 잘 분산되게 하였다. 원통형 추출조의 외

부에 가열기가 부착되어 있고 내부에 삽입된 열전대 온도계에 의하여  $\pm 0.5$  K 이내의 오차로 온도를 측정하였으며 열전대는 표준 온도계에 의하여 미리 보정하였다. 재생유의 시료를 가능한 한 다량 얻기 위하여 많은 양의 폐윤활유를 추출조에 넣어야 하지만 약 10 g 이상의 폐윤활유를 넣지 못하였다. 그 이유는 프로판이 가압되어 폐윤활유에 다량 용해됨에 따라 액상의 팽윤현상이 일어나서 액상이 추출조를 범람하는 현상이 일어나기 때문이다. 이를 막기 위해서는 윤활유층의 팽윤정도를 이론적으로 추정할 필요가 있으며 이에 대한 상세한 내용은 다음절에 언급하였다.

윤활유를 추출한 초임계 상태의 혼합물은 가열된 미량조절 밸브를 지나면서 상압으로 감압, 팽창되어 용질인 윤활유는 U자형의 cold trap에서 분리되고 프로판은 rotameter와 wet gas meter에서 계량된 후 외부에 방출된다. 위와 같은 방법으로 일정량의 프로판을 사용하여 383 K, 423 K, 473 K의 온도와 8.0-16 MPa의 압력범위에서 폐윤활유로부터 추출실험을 실시하였고 회수된 재생 윤활유의 성상 및 성분을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 팽창인자(swelling factor)의 추산

용매인 초임계 상태의 프로판이 윤활유 중에 용해할 때 윤활유와 프로판의 혼합물인 액상층의 체적이 팽창한다. 추출조의 크기 및 연속추출공정에서 추출물과 용매의 공급속도 등을 설계하려면 액층의 팽창정도를 알아야 하며 팽윤인자는 그것을 정량적으로 표시하는 값으로써  $(\rho_{oil}/\rho_{soln})/(1-x_1)$ 으로 계산된다. 여기서  $\rho_{oil}$ 은 일정온도에서 윤활유의 포화액체 밀도,  $\rho_{soln}$ 은 동일온도에서 용매인 프로판이 포화된 용액의 밀도,  $x_1$ 은 용액 중 용매의 몰분율이다. 윤활유분과 용액의 밀도를 계산하기 위하여 Teja와 Sandler[4]가 제안한 Pitzer의 대응상태의 원리를 확장한 3-parameter의 식을 사용하였다. 여기서 기준물질은 프로판과 n-도데칸을 선택하였다. 이들의 밀도는 Spencer와 Adler[5]가 제안한 수정 Rackett식을 사용하였다. 또한 Kesler와 Lee[6]가 제안한 방법과 같이 윤활유를 가상의 순수성분으로 간주하고 그 임계특성치 및 편심계수는 그들이 제안한 방법으로 계산하였다. 즉, 비중(60°F/60°F), 문헌[7]에서 정의한 Watson의 K인자, 평균비점(MeABP)으로부터 이들 값을 추정[9]하고 프로판과 윤활유분의 가상적인 이성분계의 혼합물에

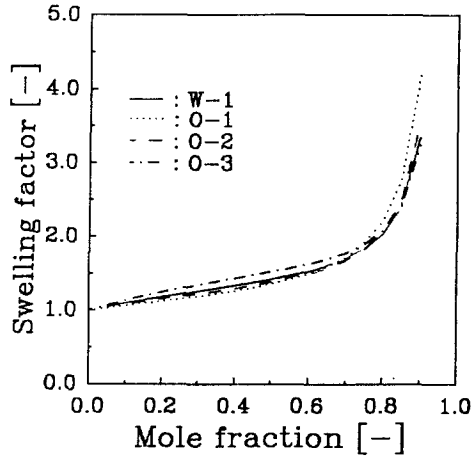


Fig. 2. Relation between swelling factor and propane composition at 423 K and 10.0 MPa.

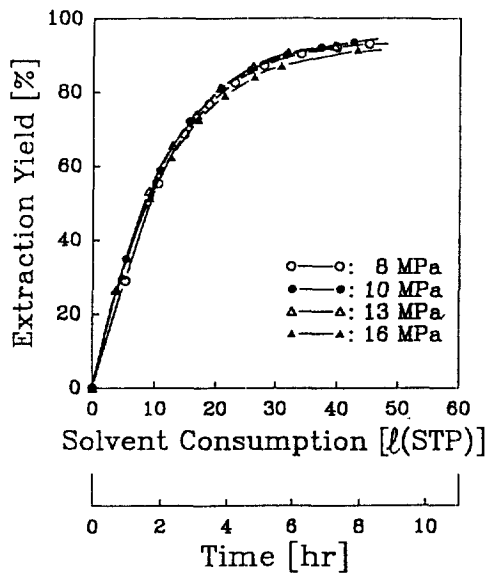


Fig. 3. Pressure effect on yield of waste lube oil(W-2) extracted by supercritical propane[383 K, 100 ml(STP)/min].

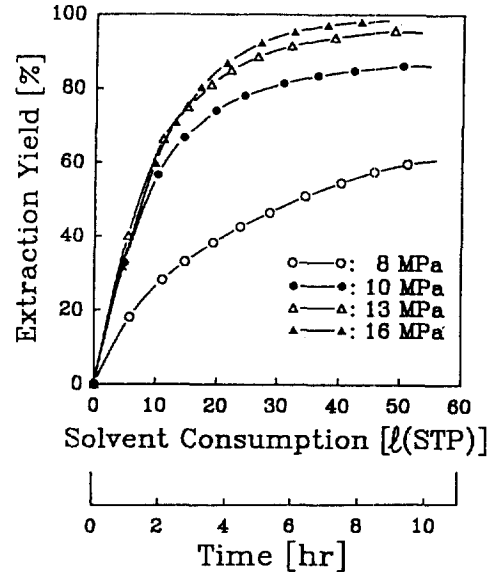


Fig. 4. Pressure effect on yield of waste lube oil(W-2) extracted by supercritical propane[423 K, 100 ml(STP)/min].

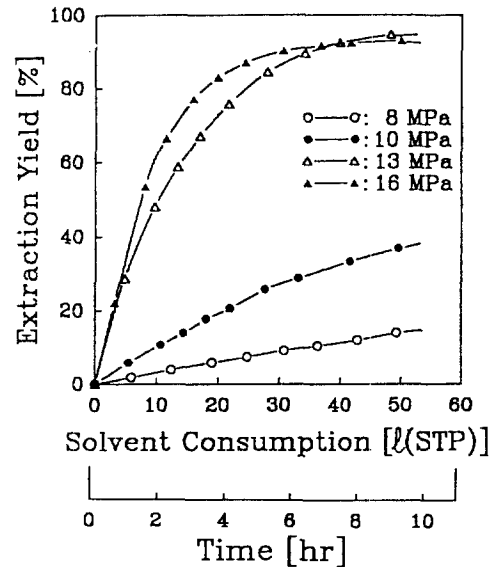


Fig. 5. Pressure effect on yield of waste lube oil(W-2) extracted by supercritical propane[473 K, 100 ml(STP)/min].

대하여 팽윤인자를 계산한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 하나의 실험조건인 423 K, 10 MPa에서 폐윤활유(W-1), 시중판매유(O-1) 및 두 종류의 윤활기유(O-2, O-3)에 대하여 거의 비슷한 경향의 결과를 나타내며 프로판의 몰분율( $x_1$ )이 약 0.8 이상(무게분율로써 약 0.27 이상)에서는 팽윤인자는 급격히 증가하며 그 값이 약 2 이상이 되어 액층의 부피가 2배 이상 증가함을 알 수 있다. 따라서 추출조에는 10 g 미만의 폐윤활유의 시료를 넣고 실험하였으며 더 많은 시료를 넣을 때는 추출조의 출구로 액상이 범람하는 현상을 확인하였다.

### 3-2. 추출물의 측정

Fig. 1의 추출실험 장치를 사용하여 W-1과 W-2의 두 종류의 폐윤활유를 처리하는 실험을 실시하였다. 10 g 근방에서 정확한 양의 폐윤활유를 추출조에 넣고 일정온도와 압력에서 초임계 상태에 있는 일정유량의 프로판을 통과시켰다. 유량은 표준상태로 환산하여 100 ml/min로써 일정하다. W-2의 시료에 대하여 383 K, 423 K, 473 K의 온도와 8.0 MPa-16.9 MPa의 압력범위에서 실시한 반 유통식 추출

실험의 결과를 Fig. 3-5에 나타내었다. W-1 시료에 대한 결과는 W-2 시료와 거의 같은 결과이므로 도시하지 않았다.

383 K에서의 추출수율은 Fig. 3과 같이 압력의 영향이 분명하지 못하나 423 K, 473 K에서는 Fig. 4, 5와 같이 대체적으로 압력이 증가함에 따라 추출수율이 증가하고 있으며 실험한 모든 온도에서 최대 약 85% 이상이었다. 또한 온도가 높아짐에 따라 추출수율에 대한 압력의 영향이 뚜렷하게 나타나고 있으며 같은 압력하에서 온도가 낮아지면 추출수율은 증가하지만 재생윤활유의 색상이 불투명하여 지고 잔류탄소, 수분, 회분, 중금속 등 불순물의 함량이 대체적으로 증가한다. 이와 같은 경향은 동일온도에서 수율이 증가할 때에도 나타나며 그 결과를 Table 1에 종합하여 수록하였다.

각 압력에서 100 ml(STP)/min의 프로판으로 8시간 동안 추출된

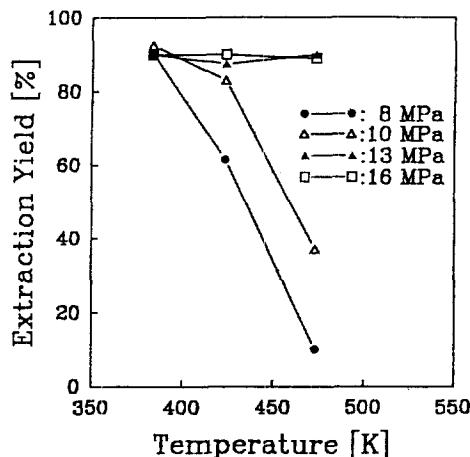


Fig. 6. Effect of waste lube oil(W-2) yield on temperature and pressure.

폐윤활유의 추출률과 온도의 관계를 나타내면 Fig. 6과 같다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 추출압력이 높아짐에 따라 추출수율의 온도에 대한 영향이 작아진다. 이것은 용매인 프로판의 유속이 추출조내에서 아주 느리기 때문에 추출조의 출구에서는 폐윤활유가 거의 평형상태의 용해도를 나타낸다고 볼 수 있으며 일반적으로 초임계 유체에 대한 용질의 용해도는 용매의 임계압력보다 약간 높은 압력에서 급격히 변화하므로 추출압력이 프로판의 임계압인 4.25 MPa에 가까울수록 수율이 온도에 민감하기 때문이다. 13 MPa와 16 MPa의 경우에는 수율이 온도에 관계없이 거의 일정하며 85-90%를 나타내었다. 추출수율이 높아짐에 따라 Table 1의 분석결과와 같이 추출유는 색상이 검게 어두워지고 불순물과 중금속의 함량이 증가하므로 적당한 추출조건의 선택이 중요하다.

색상과 불순물의 함량 및 추출수율을 함께 고려할 때 423 K, 8-10 MPa의 추출조건에서 얻은 것이 가장 양질의 재생윤활유이며 이 조건에서 얻은 재생유는 단순히 색상만으로 판단하면 재생윤활유로써 사용할 수 있을 것으로 생각되나 재생윤활유의 품질규격이 마련되어 있지 않아 더 이상 다양한 물성검사를 실시하지 않았다. 한편 재생윤활유를 연료유로 사용할 때 모든 실험조건에서 얻은 재생유에는 Table 1과 같이 불순물과 중금속의 함량이 연료유의 환경기준치 보다 훨씬 작게 포함되어 있으므로 재생윤활유를 연료유로써 사용하기에는 충분하다고 판단된다.

#### 4. 결 론

반유통식의 초임계 유체 추출 장치에서 초임계 상태의 프로판을 사용하여 383 K, 423 K, 473 K의 온도와 8.0-16.0 MPa의 압력범위

에서 폐윤활유를 정제하는 실험을 실시하여 얻은 결과를 종합하면 다음과 같다.

(1) 동일한 온도에서 압력이 높아지면 추출수율이 증가한다. 압력이 일정할 때 온도가 증가하면 추출수율이 대체로 감소한다. 이것은 초임계 프로판에 의한 윤활유의 용해도와 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다. 추출수율에 대한 압력의 영향이 온도의 영향보다 일반적으로 크며 온도가 높을수록 추출수율에 대한 압력의 영향이 온도가 낮을 때 보다 훨씬 크다.

(2) 압력이 증가하고 온도가 낮아짐에 따라서 추출수율은 증가하지만 재생윤활유의 색상은 탁하고 불순물이 많아진다. 반면 온도가 높아지고 압력이 낮아질수록 추출수율은 떨어지나 양질의 재생윤활유를 얻을 수 있다. 재생윤활유의 색상과 추출수율을 종합하여 보면 본 연구의 실험범위 내에서 383 K의 온도와 10.0 MPa의 압력이 양질의 재생윤활유를 얻을 수 있는 가장 좋은 추출조건이라 할 수 있다.

(3) 반 유통식 또는 회분식 장치의 추출조에서 폐윤활유를 처리할 때 폐윤활유층의 팽윤현상을 고려하여야 한다. 프로판에 의한 윤활유층의 팽윤인자를 계산하기 위하여 3-parameter의 대응상태의 원리를 수정한 방법을 사용하였으며 이와 같은 방법으로 추출조의 용적이나 가할 윤활유의 양을 추정할 수 있다.

#### 감 사

본 연구에서 사용한 폐윤활유 및 실험에서 얻은 재생유의 성분 및 물성분석의 대부분이 이수화학공업(주)의 생산기술연구소에서 실시되었다. 이 연구소의 이종만 실장과 정해익씨에게 진심으로 감사드린다.

#### 참고문헌

1. 배재흥: 화학공업과 기술, **12**(1), 30(1994).
2. Gearhart, J. A. and Garwin, L.: *Hydrocarbon Processing*, **55**(5), 125(1976).
3. 조병용: 윤활관리, **17**(6), 4(1990).
4. Teja, A. S. and Sandler, S. I.: *AIChE J.*, **26**(3), 341(1980).
5. Spencer, C. F. and Adler, S. B.: *J. Chem. Eng. Data*, **23**(1), 82(1978).
6. Kesler, M. G. and Lee, B. I.: *Hydrocarbon Processing*, March, **153**, (1976).
7. American Petroleum Institute: "Technical Data Book-Petroleum Refining", 3rd Ed., 2B2.1, 2B2.2, 1976.
8. Gearhart, J. A. and Garwin, L.: *Oil Gas J.*, June **14**, 63(1976).
9. 서정태: 석사학위논문, 영남대학교, 1993.