

폐윤활유의 재활용을 위한 초임계유체의 추출

배효광[†] · 이준용*

영남대학교 화학공학 및 공업화학부
(1998년 2월 25일 접수, 1998년 6월 11일 채택)

Supercritical Fluid Extraction for Reuse of Waste Lube Oil

Hyo-Kwang Bae[†] and Jun-Yong Lee*

School of Chem. Eng. and Technol., Yeungnam University,
214-1 Dae-Dong, Kyongsan 712-749, Korea
(Received 25 February 1998; accepted 11 June 1998)

요 약

초임계상태의 프로판을 추출용매로 사용하여 폐윤활유의 재활용에 관한 실험을 실시하였다. 본 실험실에서 제작한 유통형의 초임계 추출장치를 사용하여 폐윤활유에 대한 프로판의 공급비(용매무게비)를 변화시키면서 폐윤활유 중 윤활유 성분을 추출하였다. 프로판의 초임계상태인 150 °C와 10 MPa의 일정한 추출조건에서 추출된 재생윤활유의 회수율은 최대 85 %이며 기초실험에서 얻은 결과와 거의 일치한다. 회수된 재생윤활유의 성상과 물성을 측정하고 용매무게비에 대한 영향을 검토하였다.

Abstract—The experimental study for reuse of waste lubricating oil was carried out, by using flow-type apparatus newly manufactured for supercritical propane extraction. The weight ratio of solvent and waste lube oil was changed between 1.5 and 19. The recovered lube oil extracted under the supercritical condition of 150 °C and 10 MPa was ca. 85 % of the waste oil, that was good agreement with the results of our previous work. The physical properties and contents of impurities in the recovered lube oil were measured according to ASTM and the relation between weight ratio of solvent and removal of impurities was discussed.

Key words : Supercritical Fluid Extraction, Waste Lube Oil, Reuse, Regeneration, Propane

1. 서 론

환경오염에 대한 규제가 강화됨에 따라 폐윤활유는 재생연료유 또는 재생윤활유 등으로 재이용되게 되었다. 폐윤활유 중에는 85 % 이상의 윤활유성분을 함유하고 있으므로 정제할 때 윤활유의 회수율이 매우 높아서 폐자원의 재활용 측면에서 많은 관심을 모아왔다. 정제하여 연료로 사용하기 보다는 부가가치가 높은 재생윤활유를 얻기 위한 공정이 오래전부터 연구되어 왔으며 이들의 공정을 대별하면 산-백토 처리, 수소처리, 화학처리, 여과와 흡착공정이 수반된 분별증류, 용매추출, 감압증류공정, 박막증발에 의한 처리방법 등이 있다. 이와 같은 방법은 다량의 산 또는 화학약품을 사용하여야 하며 그 결과로 많은 양의 슬러지가 발생하여 또 다른 공해가 유발되고 있으며 다단계 분리공정 때문에 에너지의 소비가 많은 단점이 있다.

초임계유체에 의한 추출공정은 위에서 언급한 재래식의 처리 공정과는 달리 낮은 온도에서 조업할 수 있고 추출된 물질을 용매로부터

더 회수할 때 온도 또는 압력을 조절하므로써 용매로부터 간단히 분리되므로 조업비를 줄일 수 있는 공정으로써 중질유로부터 경질유를 초임계상태의 프로판으로 추출하고 탈아스팔트하는 공정은 이미 상용화가 시도된 바 있다[3-7].

저자 등[1, 2]은 초임계유체에 의한 폐윤활유의 재생에 관한 기초 연구를 수행하였으며 초임계상태의 프로판과 이산화탄소 중에 윤활유의 용해도를 측정, 윤활유 속에 초임계유체가 용해함에 따른 윤활유층의 팽윤현상을 이론적으로 고찰하였고 반유통식 초임계유체 추출장치를 사용하여 110, 150, 200 °C의 온도와 6.0-16.0 MPa의 압력 범위에서 폐윤활유의 재생특성과 재생 윤활유의 성능과 성분을 분석하여 적합한 추출온도와 압력, 용매 단위량당 추출 용질의 양, 추출수율 등을 실험적으로 얻은 바 있다. 본 연구에서는 Jennings 등[8], Radosz[9, 10], Huang과 Radosz[11], Hutchenson 등[12, 13] 그리고 Yu 등[14]의 실험장치와 유사하면서 연속적으로 운전되는 초임계유체 추출장치를 제작하여 사용하였다. 기초실험[1, 2]에서 최적하다고 판단되는 추출온도와 압력인 150 °C, 10 MPa에서 용매의 무게비를 변화시키면서 얻은 재생유를 분석하여 재생유로써 사용이 가능한가를 검토하였고 추출조건과 용매무게비, 증류속의 제거율과 용

[†]E-mail : hkbae@yucc.yeungnam.ac.kr

*현재 SK(주)에서 근무 중

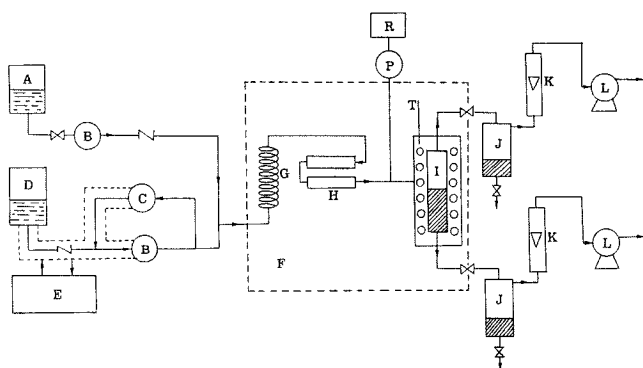


Fig. 1. Schematic diagram of flow-type apparatus for supercritical fluid extraction.

- A : Waste lube oil reservoir
 B : Liquid pump
 C : Back pressure regulator
 D : Propane cylinder
 E : Cooling unit
 F : Constant temperature air bath
 G : Coil
 H : Static mixer
 I : Separator with sight glass (100 ml)
 J : Trap
 K : Rotameter
 L : Wet gas meter
 P : Pressure transducer
 T : Thermometer
 R : Pressure recorder

매무게비의 실험적인 관계를 얻었다.

2. 실험

2-1. 실험장치

Fig. 1과 같이 제작한 실험장치는 용매와 폐윤활유를 가압하는 부분, 잘 혼합하여 윤활기유를 추출하는 부분과 추출된 기유를 용매인 프로판과 분리하는 세 부분으로 나누어져 있다. 모든 관은 SUS 304의 1/8 in관을 사용하였고 도중에 혼합이 잘 일어날 수 있도록 2개의 고정 혼합기를 설치하였다. 추출상과 추출잔류상의 분리를 관찰할 수 있도록 가시창이 달린 분리기를 설치하였다. 분리기의 양면에는 두께가 15 mm 되는 강화유리의 가시창이 붙어 있고 측면의 중간에 프로판과 폐윤활유의 혼합물이 유입되어 바닥과 천장에서 추출상과 추출잔류상이 연속적으로 분리되어 배출된다. 분리기는 30 MPa까지 견딜 수 있게 SUS 304로 제작하였고 내용적은 약 41 ml이다. 실험압력인 10.0 MPa를 유지하기 위하여 ± 0.05 MPa 이내로 조절할 수 있는 배압조절기를 사용하였다. 사하중압력계(Asakawa SK103)에 의하여 보정한 Bourdon형 압력계와 pressure transducer로써 압력을 측정하였고 표준온도계로써 보정한 백금저항 온도계를 사용하여 공기항온조의 온도를 측정하였다. 공기항온조는 이산화탄소를 항상 주입하여 프로판의 누설에 의한 폭발사고에 대비하였다.

2-2. 실험방법

Fig. 1과 같이 프로판 실린더를 거꾸로 놓아 프로판을 액체상태로 고압용 정량액체펌프(Milton Roy, duplex model)에 송입하였다. 프로판의 기화를 방지하기 위하여 송입관을 냉매로 냉각하였다. 가압된 프로판의 압력을 조절하기 위하여 실험압력인 10.0 MPa에서 ± 0.05 MPa 이내로 조절되는 배압조절기를 설치하였다. 한편 용매를 공급하는 duplex형 정량펌프에서 폐윤활유는 동시에 가압되고 공기 항온조속에 들어있는 혼합기에서 초임계상태에 있는 프로판과 잘 혼합된 후 가시창이 달린 분리기에 들어가서 추출상과 추출잔류상의

Table 1. Analytical results of refined and waste lubricating oil

	Oil	WO	A	B	C	D	CR	E	*
Sp. Gr.	[60 °F/60 °F]	0.8858	0.8751	0.8731	0.8719	0.8680	0.8968	0.8838	-
Color[ASTM]		D 8.0	3.5	L 3.5	L 3.5	2.5	D 8.0	L 3.5	-
Viscosity[cst]	@40 °C	70.95	31.58	29.18	25.80	20.01	216.26	105.83	-
	@100 °C	10.38	5.46	5.10	4.77	4.10	21.82	14.04	-
Viscosity index	[-]	132	109	106	104	105	121	134	-
Ash content	[wt%]	0.47	0.11	0.11	0.09	0.06	0.76	0.97	<1.5
Residue carbon	[wt%]	0.93	0.12	0.12	0.11	0.06	1.63	1.18	<8.0
Water content	[ppm]	1130	295	235	181	178	1390	1465	<10000
Sulfur content	[ppm]	3500	3640	3550	3525	3337	3925	2775	<10000
Metal content [ppm]	Mg	416	T	T	T	T	806	563	-
	Zn	755	61.8	62.3	55.6	5.5	1227	1142	-
	Ca	155	T	T	T	T	342	2498	-
	Cd	T	T	T	T	T	T	T	<2.0
	Pb	192	49.0	31	30	20	263	29	<100
	Cr	13	8.0	7	6	6	18	6	<10
	As	-	0.6	-	-	-	-	-	<6.0
Total acid no.[mg-KOH/g]		4.28	1.72	1.96	1.90	1.89	7.5	2.8	-
Total base no.[mg-KOH/g]		-	0.75	-	-	-	-	-	-
Pour point	[°C]	-	-10	-	-	-	-	-	-
Solid point	[°C]	-	-12.5	-	-	-	-	-	-
Benzene insoluble	[wt%]	-	0.071	-	-	-	-	-	-
Toluene insoluble	[wt%]	-	0.065	-	-	-	-	-	-
Pentane insoluble	[wt%]	-	0.077	-	-	-	-	-	-
Heptane insoluble	[wt%]	-	0.082	-	-	-	-	-	-
Precipitation no.	[ml]	-	TRC	-	-	-	-	-	-

WO : Waste oil, A, B, C, D : Extracted oil at different weight ratios of solvent(Solvent ratio : A=15.5, B=10.4, C=6.3, D=2.5), CR : Residue oil of C, E : Product in market, * : Environmental criteria for using as fuel oil, T : Trace

로 분리된다. 추출된 혼합용액은 팽창밸브를 통하여 계의 압력에서 대기압으로 감압되면서 용해된 윤활유는 트랩에서 분리되고 프로판은 로타미터와 습식가스미터에서 유량이 측정되고 대기 중으로 방출되었다. 점도가 큰 추출잔류물은 분리기의 바닥에서 배출되어 그 속에 용해된 프로판과 분리된다. 추출물 중에 용해된 프로판의 양은 추출상 중의 프로판에 비교하여 무시할 정도로 적다.

일정한 추출조건인 10.0 MPa, 150 °C에서 용매인 프로판과 폐윤활유의 공급량의 비 즉, 용매무게비를 조절하면서 재생윤활유를 얻고 성상, 물성 및 불순물 등의 함량을 분석하였다. 100회 이상의 실험시료 중에서 용매무게비가 서로 다른 시료를 전문기관에 의뢰하여 분석하였다. 분석항목과 그 결과는 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 용매무게비의 영향

Fig. 2는 추출상 중에서 초임계상태의 프로판에 단위질량당 용해된 윤활유는 감소하고 있음을 나타낸다. 용매무게비가 약 4이상에서는 용매무게비가 증가함에 따라 프로판 단위질량당 용해된 윤활유는 감소하고 있다. 이 사실은 폐윤활유와 프로판의 접촉시간이 짧아

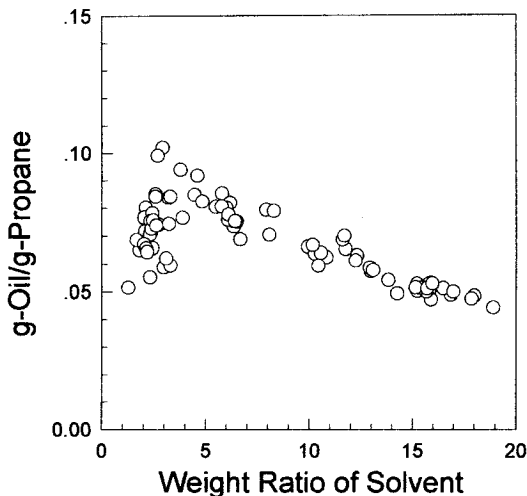


Fig. 2. Relation between weight ratio of solvent and lube oil solved in supercritical propane.

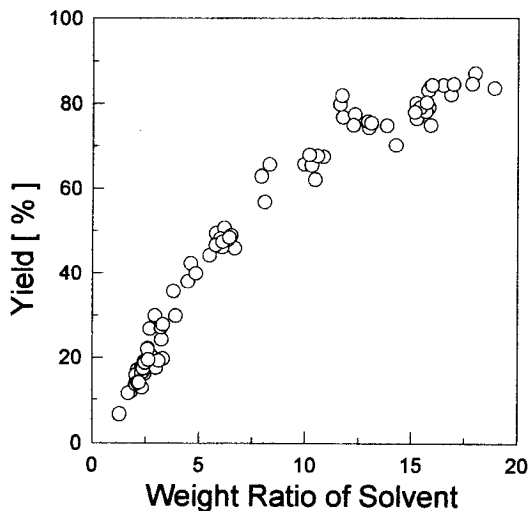


Fig. 3. Relation between extraction yield and weight ratio of solvent.

서 충분히 추출되지 못하였거나 폐유가 프로판에 비하여 상대적으로 너무 적게 공급됨으로써 더 이상 용해될 윤활유가 없기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 후자가 그 이유라면 폐윤활유로부터 윤활유의 회수율이 거의 최고값인 85% 이상이 되어야 하나 Fig. 3에서 알 수 있듯이 용매무게비가 4일 때 회수율은 약 40%이므로 후자보다는 전자의 이유가 타당하다고 볼 수 있다. 한편 무게에 의한 용매비가 약 4이하일 때는 용해된 윤활유의 양은 실험편차는 심하지만 평균 0.08(g-oil/g-propane)근방에서 일정하다고 볼 수 있다. 따라서 용매의 무게비가 4가 될 때까지 윤활유는 150 °C, 10.0 MPa의 초임계상태의 프로판에 포화상태로 용해되어 있다고 볼 수 있다.

Fig. 3은 윤활유의 회수율과 용매의 무게비의 관계를 나타낸다. 용매무게비가 증가할수록 회수율도 증가하지만 회수율은 최대 85%를 나타낸다. 이 결과는 배와 서[1,2]가 수행한 연구결과와 잘 일치한다. 즉, 반 유통식 추출장치에 일정량의 폐윤활유를 넣어두고 프로판을 흘려보내어 윤활유를 추출할 때 10.0 MPa, 150 °C에서 최대 회수율은 반 유통식 추출실험의 결과와 같이 약 85%이었다. 폐윤활유에서 기유를 85%로 회수하려면 윤활유 용해도가 대략 0.08(g-oil/g-propane)이므로 용매비는 적어도 $1/0.08 \times 0.85 = 10.6$ 이상이어야 한다. 그러나 용매무게비가 10.6보다 너무 크면 용매를 순환하는 양이 많아진다. 또한 용매무게비를 10.6 이하로 유지하면 회수율이 85% 이하로 떨어진다. 그러므로 적당한 용매무게비의 선택이 필요하며 회수된 윤활유의 품질과 상관하여 결정하여야 한다.

3-2. 재생유의 분석

Table 1에서는 폐윤활유, 시중에서 판매되는 자동차용 윤활유와 재생윤활유의 성상과 불순물의 함유량의 분석 결과를 정리하였다. 여기서 다음과 같은 사실을 지적할 수 있다. 용매의 무게비 또는 회수율이 감소하면 재생유의 비중이 미소하나마 감소하고 색상이 진한 황색으로부터 연한 색으로 변하는 경향이 있으며 점도 또는 점도지수가 점점 감소하는 추세이다. 이것은 회수율이 적으면 저분자량의 성분이 고분자량의 성분보다 상대적으로 많이 추출되고 또한 불순물들이 적게 포함되기 때문이다. 용매무게비에 대한 재생유의 비중과 점도변화를 그림으로 나타낸 것이 Fig. 4이다. Fig. 5에서는 불순물인 회분, 수분, 잔류탄소 및 유황분의 제거율과 용매비의 관계를 나타낸 것이다. 용매무게비가 증가함에 따라 제거율이 감소하는 경향이며 유황분을 제외한 회분, 수분, 잔류탄소의 제거율은 거의 80% 이상으로 나타났다. 그러나 유황분은 거의 제거되지 않는다. 이것

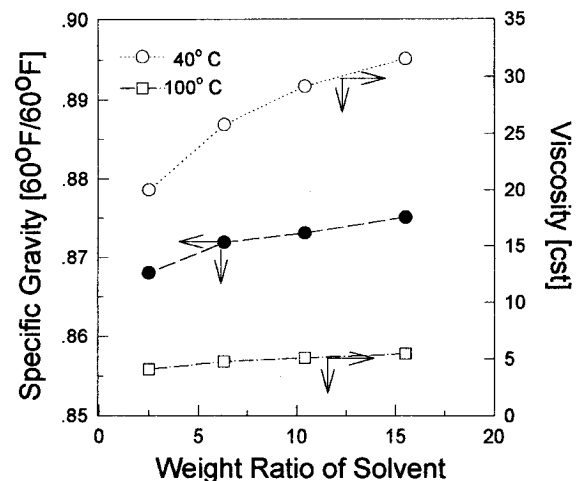


Fig. 4. Weight ratio of solvent vs. specific gravity and viscosity of re-generated oil.

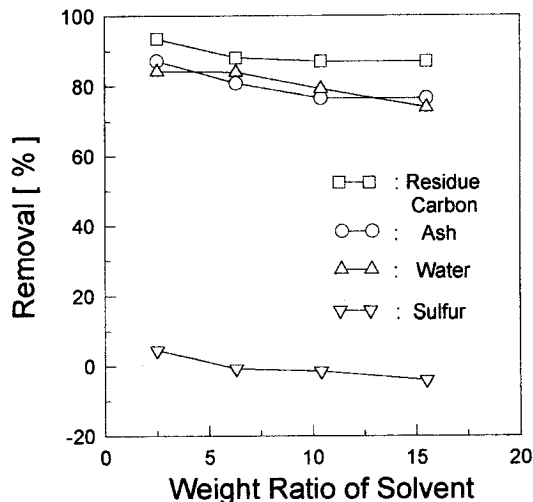


Fig. 5. Removed ash, water, sulfur and residue carbon contents vs. weight ratio of solvent.

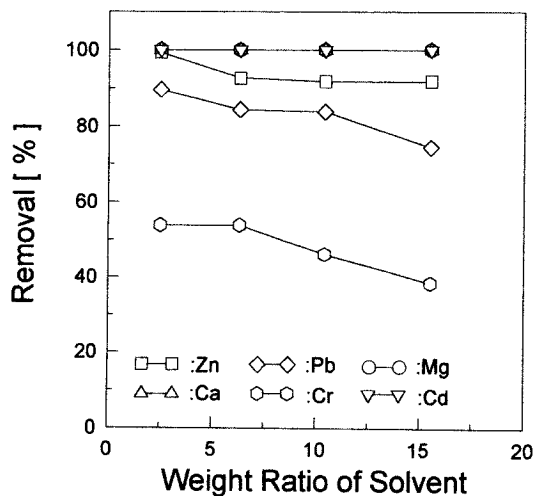


Fig. 6. Weight ratio of solvent vs. removed metal amount.

은 윤활기유를 제조할 때 탈황공정에서 제거되지 않고 남아있는 유황분으로 판단되며 사용하지 않은 시중의 윤활유(Table 1의 E 참조)에서도 정제유와 거의 동일한 함량의 유황분이 포함되어 있는 것으로 보아 이 사실을 확인할 수 있다. 하지만 이러한 불순물들의 함량은 환경처에서 고시한 환경기준값보다 훨씬 적다. Fig. 6에서는 폐윤활유 중에 포함된 금속성분의 제거율과 용매무게비의 관계를 나타내고 있다. 원래 윤활유에는 Mg, Ca, Zn 등을 내포한 유기금속화합물이 윤활성능의 향상을 위한 첨가제로써 포함되어 있고 사용중 외부 또는 엔진의 마모에 의하여 Al, Pb, Cr, Fe 등의 유리된 금속성분이 포함된다. Table 1에서는 윤활유, 폐윤활유 및 재생윤활유 중에 포함된 이들의 함량을 비교하였다. 비소성분은 거의 없는 것으로 분석되었고 중금속으로 인체에 유해한 Cd는 원래의 윤활유에서나 폐윤활유에서도 전혀 존재하지 않았다. 또한 Fig. 6에서 알 수 있듯이 용매무게비가 증가하면 금속의 제거율이 감소하지만 감소율은 크지 않다. Mg와 Ca의 제거율은 거의 100%이고 Zn의 제거율은 90% 이상이다. 따라서 첨가제로 가한 유기금속화합물은 본 실험조건에서는 거의 추출되지 않는다고 볼 수 있다. 폐윤활유 중에 포함된 Pb와 Cr은 원래부터 그 함량이 다른 금속보다 적기 때문에 잘 제거되지 않는다. 그러나 Table 1에 표시한 연료용 재생유의 환경기준값

보다 훨씬 작은 함량을 나타내고 있으므로 병커씨유 또는 증유의 대체연료로써 사용하기에는 전혀 문제가 없다. 하지만 부가가치가 높은 윤활기유로써 사용이 가능한 지를 판단하기 위해서는 더 많은 물성의 시험분석이 필요하다. 다만 A시료에 대해서 윤활유의 특성을 측정하는 추가시험을 실시하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

4. 결 론

150 °C, 10 MPa의 초임계상태에 있는 프로판을 추출용매로 사용하여 폐윤활유 중의 윤활성분을 추출하는 실험을 실시하였다. 새로이 제작한 유통형의 초임계 추출장치를 사용하여 폐윤활유와 프로판의 공급비를 변화시키면서 윤활성분의 회수율과 재생윤활유의 성상과 불순물의 제거율 등을 비교하였으며 그 결과를 정리하면 다음과 같다.

(1) 폐윤활유 중에 초임계상태의 프로판 용매에 용해할 수 있는 윤활성분의 무게는 대략 0.08(g-oil/g-propane)이다. 용매의 무게비가 증가할수록 이 값은 완만하게 감소한다.

(2) 폐윤활유에서 윤활유의 회수율은 최대 85%이다. 이 값은 반유통식의 실험장치에서 실시한 실험에서 얻은 회수율과 일치한다.

(3) 재생윤활유 중에 포함된 수분, 잔류탄소, 회분은 초임계상태의 프로판추출에 의하여 잘 제거되며 용매의 무게비가 1.5에서 19까지 변화하여도 제거율은 크게 감소하지 않는다. 다만 유황분은 거의 제거되지 못하였다. 이것은 탈황공정에서 제거되지 않은 원래의 유황분이 그대로 포함된 것으로 판단된다.

(4) 윤활유의 첨가제인 유기 금속화합물의 금속성분(Mg, Ca, Zn)의 제거율은 90% 이상을 나타내었다. 이것은 첨가제로 가한 고분자량의 유기금속화합물이 본 추출조건의 프로판용매에 거의 용해되지 않기 때문이다.

(5) 금속의 마모와 외부에서 혼입된 성분인 Cd와 As는 거의 존재하지 않으며 Pb와 Cr은 70% 정도 제거된다. 이것은 폐윤활유 중에 원래 미량이 포함되어있기 때문이다.

참고문헌

- Bae, H. K. and Seo, J. T.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 123(1996).
- Seo, J. T.: Master Thesis, Yeungnam Univ., Kyongsan, Korea(1993).
- Hong, S. S. and Back, I. C.: *Lubricating Management*, **17**(6), 12(1990).
- Gearhart, J. A. and Nelson, S. R.: 5th Annual Industrial Energy Conservation Technology Conference, p. 27(1983).
- Gearhart, J. A. and Garwin, L.: *Hydrocarbon Processing*, **55**(5), 125(1976).
- Gearhart, J. A. and Garwin, L.: *Oil and Gas J.*, 63(1976).
- Vermilion, W. L. and Gearhart, J. A.: *Hydrocarbon Processing*, **62**, 89(1983).
- Jennings, D. W., Lee, R.-J. and Teja, A. S.: *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 303(1991).
- Rodosz, R.: "Supercritical Fluid Technology", edited by J. M. L. Penninger, et al., Elsevier, p. 181(1985).
- Rodosz, R.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 731(1987).
- Huang, S. H. and Rodosz, R.: *Fluid Phase Equilibria*, **60**, 81(1990).
- Hutchenson, K. W., Roeber, J. R. and Thies, M. C.: *The Journal of Supercritical Fluids*, **4**, 7(1991).
- Hutchenson, K. W., Roeber, J. R. and Thies, M. C.: *Fluid Phase Equilibria*, **60**, 309(1990).
- Yu, J. M., Huang, S. H. and Rodosz, M.: *Fluid Phase Equilibria*, **53**, 429(1989).