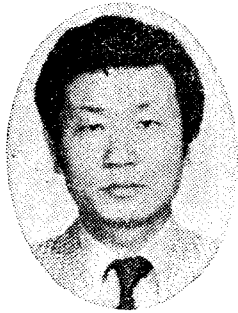


〈論 文〉



Engine 廢油 資源循環 技術에 關한 研究

A study for cyclic process technique of
mineral base engine used oil resource.

韓田油化工業株式會社 金 柱 恒*
常務理事

Abstract

A new process disregarded the H_2SO_4 treatment process heretofore in use, was developed and substituted for mineral base engine used oil of homemade SAE-30 grade H.V.I., which was used covering 4,500km, as samples, and the following results in research, was obtained.

- (1) A good quality of rerefined base oil was obtained through roughly a course of developed processes of vacuum distillation process, solvent extraction process, neutralization treatment process and clay treatment process.
- (2) Through vacuum distillation process, the size of fine grains of insoluble colloid carbon that is, colloid carbon which was produced by burning of internal combustion engine oil and fuel, could be brought up and precipitated
- (3) The insoluble matters and admixtures could be easily dispersed and dissolved by mixing and extracting solvent disregarded the H_2SO_4 treatment process heretofore in use
- (4) waste matter heretofore called acid sludge in consequence of the process, did not appear at all. accordingly, the environmental pollution could be removed.
- (5) The troubles of corrosion to copper strip which was faults of the usual used oil refined products and peculiar offensive odor of the rerefined oil, could be solved through the neutralization process.
- (6) The yield of rerefined oil obtained through a course of processes was over 86 percent, and it is of practical use, not to speak of commercial value.

* 化工技術士(燃料 및 潤滑油)

I. 序 論

潤滑油라고 하는 省 Energy⁽¹⁾는 國家産業發展에 必須不可缺한 動力이며 國民生活의 質的向上과 直結되는 매우 重要한 因子인 것이다.

政府는 '78年 IRAN 政變으로 因한 第二次 石油波動 以後 脫石油政策을 一貫性있게 꾸준히 推進한 結果 石油依存度가 현저하게 減縮된 반면에 脫石油 政策에 커다란 成果를 거둔 것으로 評價되어 앞으로 繼續 이를 推進할 計劃이고 보면⁽²⁾ 國家石油製品의 一部分^(3,4)이 긴 하지만 潤滑油의 物資節約方案에 一環인 廢資源 潤滑油도 省 Energy 利用 合理化로서 顧慮해 볼 시기라 思料된다.

1984年度 한해 동안 國內潤滑油의 消費實績⁽⁵⁾을 勘案해 볼때 約 300,000KL(150萬 Drum)로 이중 約 67%인 200,000KL(100萬 Drum)는 廢潤滑油의 再精製 原料油로서 資源化가 될 수 있다고 推定되고 있는바 이중 Engine oil 廢油와 直結되는 部分은 約 120,000KL(60萬 Drum)가 수집 가능한 것으로 推定된다.

따라 現在 우리나라의 경우는 年間 約 100,000 KL(5萬 Drum)는 많은 問題點을 내포한채 영세 民間業體에 依해 再來式方法인 黃酸處理 精製法에 依存 加工되고 있을 뿐⁽⁶⁾ 年間 約 55餘萬 Drum의 Engine oil 廢油는 放流시킨다든가 또는 燃料油로서 使用 되어지고 있는 點은 國家的 次元에서 볼 때는 귀중한 省 Energy가 망실되고 있는 실정인 것이다.

특히나 廢潤滑油를 燃料油로 使用할 경우는 內燃機關의 燃料油와 燃燒에 依해서 發生한 Colloid 상태의 微粒子炭素가 포함되어 Boiler의 トラブル⁽⁷⁾을 야기시킬 뿐만이 아니라 廢油中에 내포된 酸化生成物, 鉛의 酸化物 等은 燃燒할시 大氣를 汚染시킨다는 事實은 국민보건 뿐만이 아닌 生物成長에도 막대한 피해를 가져 온다는 點은 留意하여야 할 것이다.

이러한 現實을 감안하여 볼 때 廢油의 資源化에 따른 合理的이고도 次元 높은 技術開發은 重要한 課題이며 資源循環技術의 確立은 早急하게 다루어져야 할 것이다.

물론 廢油의 再生方法에 關한 實施와 Process 改良研究^(6,7)는 오늘 어제의 일이 아니며 한 事例을 비추어 볼 때 가까운 日本國인 경우는 이미 지금으로부터 50年前 中日戰爭으로부터 太平洋戰爭에 이르기까지 “石油의 한방울은 피의 한방울”이라고 하는 스톤을 갖고 各地에서는 潤滑油再生工場이 出現하여 한 때나마 重要軍需工場으로 활약한 바도 있었으며 근간에 이르러서는 廢油의 資源化^(6,7,8)라 함은 全世界의 으로 關心이 高潮되고 있으며 특히 歐州地域에서는 潤滑油의 再生使用이란 常識化되어지고 있다.⁽⁸⁾

그러나 昨今에 이르러 가장 問題가 되고 있는 것은 從來의 廢油 再生方法에 있어서는 化學的 處理方法으로부터 排出되는 最終廢棄物인 pitch나 酸 sludge 等の 固形物處理^(6,7)에 여러 가지 經濟性이 대두되고 있으며, 新規開發된 process^(6,7)인 경우 小規模工場建設에 있어 採算性이 合當하지 못해 實用化에는 많은 어려움을 겪고 있는 실정이다.

특히나 우리나라의 경우는 從來 再來式 精製方法을 導入踏襲한 廢油 再生潤滑油 製品에 있어서는 제반 規格에 不合當한點이 많았으며 한 事例로서는 再生油만이 갖는 특유의 臭氣 除去가 거의 불가능하였고 나아가 酸化劣化의 作用에 依한 無有機酸은 金屬을 부식시키는 等の トラブル이 내포 되어있었다. 本論考者는 이러한 トラブル을 排除한 새로운 工程開發을 確立시킴에 이에 따른 結果를 여기에 報告하는 바이다.

II. 材料 및 方法

1. 試驗材料 및 處理

供試料는 約 4,500km로 走行하고 폐기처분된 API Service SC/CC級⁽⁹⁾ 相當의 國內產 SAE⁽⁹⁾ Grade 30을 市中으로부터 收去하여 一定한 容器에 數種 分離 貯藏시킨 後 48時間後에 이들 가운데 沈降分離된 물을 除去시킨 다음 Random Sampling⁽¹⁰⁾하여 原料油로 使用하였다.

副資材로서는 石油系炭化水素溶媒⁽¹¹⁾로서는 工業用 휘발유 1號⁽¹²⁾ Petroleum ether, CH₃COC₂H₅, C₆H₅CH₃, C₆H₆ 等을, Ketone 系溶媒⁽¹³⁾

로서는 주로 C₃H₆O를 이밖에 NaOH Active carbon Active clay를 사용하였다.

이들의 처리方式是 1次 減壓蒸溜試驗裝置를 製作組立 實施⁽¹⁴⁾하여 이로부터 310°C로 cut되고 Flash된 oil을 二次工程 原料油로 하여 室溫에서 各其 다른 溶媒로 各各 1:1로 配合 同히 RPM 20~30으로 20~25分間 교반시킨 後, 各其 混合된 溶媒의 沸點範圍보다 10±1°C 낮은 溫度에서 24時間 放置시킨 後 Atmospheric Distillation을 實施⁽¹⁵⁾함에 있어서 各其 달리 試驗 制御한 溶媒의 沸點範圍 溫度에서 cut하여 溶液中에 포함되 있는 不純物을 抽出하였다.

Solvent Extraction이 完了된 殘渣油는 微量의 溶劑가 존재할 것을 우려하여 N₂로 stripping하여 各其 다른 別途의 溶媒를 回收하고, 殘渣油를 65°C로 加熱, 여기에 12% NaOH Sol'n, 4Vol%를 Treated, 70±1°C로 조절된 Dry Oven에서 24時間 放置한 다음 上澄液은 침전물이 混入되지 않도록 注意하면서 경사법에 依해 取한後 試料油에 5wt%에 해당하는 Active clay를 70°C로부터 Bleaching하면서 120°C에서 cut하고 즉시 濾過하였다.

2. 試驗方法

가. 一般成分

試料中の 比重^(16, 17, 18) 動粘度^(19, 20) 粘度指數⁽¹⁹⁾ 流動點⁽²¹⁾ 引火點⁽²²⁾ 反應⁽²³⁾ 銅板腐蝕⁽²⁴⁾ 水分⁽²⁵⁾ 硫黃分⁽²⁶⁾ 色^(27, 28) Pentane 및 Benzene 不溶分⁽²⁹⁾ 殘留炭素分⁽³⁰⁾ 中和價⁽³¹⁾ 鹼鹼⁽³²⁾ 등은 KS, ASTM 및 IP code에 準하여 分析하였다.

나. Smell 試驗

雙龍精油(株)에서 生産 市販되고 있는 Base oil (500N)⁽³³⁾을 限度見本으로 定하고 서로 各其 다른 5人이 檢査함에 試料를 80±1°C로 加熱 維持된 狀態와 室溫狀態에서 各各 1回씩 官能檢査로 比較 施行 測定하였다.

판정의 區分을 定하기 爲하여 5人 全人이 악취가 有하다고 하면 "Bad"로 5人中 2人만이 臭氣가 없다면 "poor"로 5人 全人이 限度見本과 臭氣가 同一하거나 비슷한 것 같다고 하면 "Good"로 判定方法을 定하여 測定하였다.

다. Solvent Extraction

韓國技術士 會誌

裝置와 試驗方法은 韓國工業規格 中 石油製品 蒸溜試方法⁽²⁸⁾에 準하여 測定하였다.

라. 稀釋度(Dilution)

稀釋度의 試驗은 IP Designation 23/68⁽³⁴⁾ (standard Method of Test for Dilution of Gasoline Engine Crankcase oils)에 準하여 定量하였다.

마. 環分析(Carbon Type Analysis)

環分析에 있어서는 Kurtz^(35, 36) 氏에 依한 分析定量方法으로 "Fig 1"과 같은 三角圖表를 使用하였으며 屈折交點(Refractivity Intercept) 및 粘度比重恒數(Viscosity Gravity Constant)는 다음 式에 依하여 算出하였다.

Refractivity Intercept^(35, 36)

$$R.I = n_D^{20} - 1/2d_4^{20}$$

$$= n_D^{20} - 1/2(G - 0.0037)$$

但 G > 0.85일 때

Viscosity Gravity Constant^(35, 36, 37)

$$V.G.O = \frac{G - 0.24 - 0.022 \log(V_1 - 35.5)}{0.755}$$

$$= \frac{10G - 1.0752 \log(V_2 - 38)}{10 - \log(V_2 - 38)}$$

∴ n_D²⁰...20°C에 있어서의 屈折率

d₄²⁰...20°C에 있어서의 比重

G...60/60°F 때의 比重

V₁...98.9°C에 있어서의 Saybolt Universal Viscosity, Sec

V₂...37.8°C에 있어서의 Saybolt Universal Viscosity, Sec

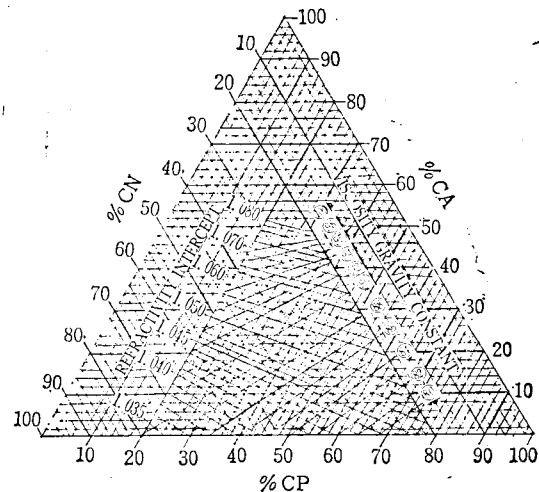


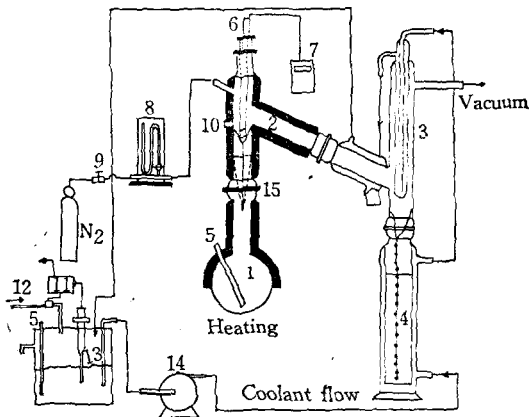
Fig. 1. 環分析三角圖表

rsal Viscosity, Sec

사. 減壓蒸溜

減壓蒸溜는 ASTM D 1160에 依하여 "Fig 2"와 같이 減壓蒸溜試驗裝置를 製作組立 實施하였고 Distillation column 理論段數는 1段으로 Condenser에 眞空 pump를 연결하여 減壓을 유지 處理함과 同時에 N₂를 通過시켜 裝置內의 壓力을 一定하게 유지하였다.

또한 試料油中에 내포되있는 輕질탄화수소 (Gasoline & Diesel oil)로 말미암아 Vaporizing 되는 gas를 凝縮시키기 爲하여 恒溫槽의 물을 30°C 以下로 유지시키면서 Coolant를 Flowing 하였고 이의 모든 蒸溜試驗은 10mmHg에서 施行하였다.



- | | |
|------------------------|----------------------|
| 1. Flask | 9. Needle valve |
| 2. Distillation column | 10. Cork |
| 3. Condenser | 11. Relay |
| 4. Receiver | 12. City water |
| 5. Thermometer | 13. Thermo-regulator |
| 6. Thermocouple (CA) | 14. Circulating pump |
| 7. Digital Thermometer | 15. Foam breaker |
| 8. Vacuum gage | |

Fig. 2. Assembly of Vacuum distillation apparatus.

Ⅲ. 結果 및 考察

1. 原料油의 分析

使用油의 收去는 模準化함에 種類와 號數 뿐만 아니라 API Service Grade 등의 分類에 있어 여러 가지 問題點^(8,38,39)들이 많아 收去方法이 比較的 惡條件이 有할 것을 豫測하여 加급적

効果的이고도 實用化할 수 있는 方案에 力點을 두고 舍차장을 비롯한 使用油 交換場所 等 不良하게 저장된 容器로부터 數拾回에 걸쳐 收去하여 分析한 成績은 "表 1"과 같다.

Engine oil의 性能低下의 原因은 oil piston 高溫部에 接觸해서 酸化하는 경우와 燃燒生成物이 piston Ring을 吸拔해서 oil中에 混入하는 경우와 外部로부터의 먼지 等이 混入하여 oil을 汚損시키는 경우가 많다.

이러한 oil은 劣化의 主要因이 Engine oil의 品質 Engine의 型式, 運轉條件, 燃料의 性狀, 保守管理 等 諸般條件에 關係됨으로 複雑한 作用을 하여 結果적으로 Engine 內의 推積物이 生成되어 Ring의 교착, piston의 燒付, 油路의 閉塞가 일어나 酸化生成物이 Bearing이나 其他 金屬을 腐蝕시켜 녹을 發生하게 하는 等 Engine oil을 劣化시키게 되는 原因이 되는 것이다.⁽⁴⁰⁾

이러한 條件의 因子들은 調査함에 是 Diesel Engine oil과 Gasoline Engine oil에 있어 다소 차이는 있지만 Engine oil에 있어서는 使用油의 性狀變化에 있어 一般적으로 API Service SC/CC Grade에서는 다음과 같은 使用油의 性狀評價로부터 oil 交換의 性狀基準값을 定하고 있다.

(a) Gasoline Engine oil^(41,42,43)

- 粘度の 變化(%)—±20
- 稀釋度(vol%)—7
- 酸價增加(mg KOH/g)—+2.0
- 殘留炭素分(wt%)—+1.5
- 鐵 分(wt%)—0.01
- Pentane 不溶分(wt%)—1.0~1.5
- Benzene 不溶分(wt%)—0.5~1.0
- Benzene 可溶分(wt%)—0.5
- 殘留 Alkali 價(mg KOH/g)—0.5

(b) Diesel Engine oil^(41,42,43)

- 粘度の 變化(%)—±20~25
- 酸價의 增加(mg KOH/g)—2.0까지
- Alkali 價(mg KOH/g)—0.5까지
- 殘留炭素分(wt%)—+2.0까지
- 鐵 分(wt%)—0.01
- Pentane 不溶分(wt%)—1.0~1.2
- Benzene 不溶分(wt%)—1.0~1.5
- Benzene 可溶分(wt%)—0.5~1.0

따라 試驗分析 成績을 比較檢査 해보면 “表 1”에서 보는 바와 같이 主로 溶劑不溶解分은 Engine oil 交換의 基準性狀값을 상회하고 있다. 이는 收去한 廢油가 主로 Diesel Engine oil 이 많이 內포되었음은 豫測할 수가 있다.

即 Diesel Engine oil 의 경우는 Gasoline Engine oil과는 달리 淸淨分散劑라고 하는 添加劑의 混入量이 많다.^(42,43,44) 이는 Diesel Engine oil 은 燃料中の 硫黃分影響을 考慮하여 淸淨分散劑와 Alkali 性 淸淨劑를 併用하는 것이 一般的이며 Diesel Engine oil 은 燃料가 揮發性이 낮은 輕油이므로 gasoline Engine oil 경우와는 달리 Carbon 混入이 比較的 많게 되며 따라서 石油系溶劑不溶分이 많게 됨으로 本分析結果로 보아 收去된 惡條件의 廢油를 供試料로 하였다는 것은 比較的 良好한 선택으로 實用化에 ick결될 수 있겠다.

Table. 1. Specification for used Engine oils.

| Test Item | Result |
|--------------------------------------|---------------|
| Dilution of Fuel oil, vol% | 1.5~1.6 |
| Acid Value, mg KOH/g | 1.0~1.4 |
| Carbon Residue, wt% | 0.80~0.98 |
| Insolubles, @ Pentane, wt% | 1.4~2.80 |
| @ Benzene, wt% | 1.0~1.75 |
| Water Content, % | 0.5~2.0 |
| Spec Gr, 15/4°C | 0.8780~0.8998 |
| Flash point, coc°C | 192~220 |
| Pour point, °C | -10°~-15° |
| Viscosity, @ 40°C, cst | 36.3~82.7 |
| @ 100°C, cst | 6.2~10.8 |
| Color, ASTM | Dark |
| Smell, Sensualism | Bed |
| Corrosion to copper strip, 100°C×3hr | 2b |
| Sulfur Content, wt% | 0.103~0.42 |

2. 減壓蒸溜實施의 物理的調查

“表 1”에서 보는 바와 같은 Spec 의 試料油를 蒸溜함에 있어 數拾회에 걸쳐 반복試驗한 溜出量은 93~95%에 達하였으며 cracking 의 始作溫度는 290~310°C 였고 廢油를 蒸溜함에 있어 物理的 영향에 對하여 究明한바 “表 2”와 같은 分析 成績을 얻었다.

韓國技術士 會誌

이의 結果로 미루어 보아 使用油에 있어서의 供試料는 Gasoline Engine oil 과 Diesel Engine oil 이 混合된 것으로서 酸化 老化된 經緯의 mechanism 은 개략 다음과 같이 추적될 수 있다.

即 Gasoline Engine 일 경우⁽⁴⁵⁾는 Gasoline 이 라고 하는 燃料油를 使用함에 炭化水素는 氣體로서 酸化物 monomer 가 液體油中の 酸化物 monomer 가 油不溶性生成物, 液體 Resine 炭火 固形物로 變化되어 沈澱物이 發生되는 1次 조건 과 Gasoline 中에 포함되었는 4 Alkyle 鉛이 酸化 되어 酸化鉛이 되고 沈澱物이 生成되는 2次 조건 으로 區分할 수가 있으며, Diesel Engine 의 경우⁽⁴⁵⁾는 燃料油中の 硫黃分이 燃燒에 依해 氣體로서의 SO₂ 가 油中에 混입되어 水分과의 접촉으로 말미암아 H₂SO₄로 變化되 다시 熱 및 炭化水素의 作用에 依해 H₂SO₄ 酸化生成物로서의 沈澱物이 發生케 된다.

이와 같은 燃料의 燃燒作用과 합과 Engine oil 일 경우는 炭化水素가 熱 및 O₂에 依해 酸化生成物을 發生케 되면 燃料와 Engine oil 의 酸化 老化物이 곧 沈澱物을 만드는 것으로서 이들의 不純物은 油不溶性 物質로서 개략 油中에 360 mesh 以上の Carbon 微粒子로 이중 1μ 以下の 초미립자는 60% 以上으로서 存在⁽⁷⁾하기 때문에

Table. 2. Typical properties of Vacuum Flash oils.

| Test Item | Result |
|--------------------------------------|---------|
| Spec Gr, 15/4°C | 0.8907 |
| Viscosity @ 40°C, cst | 40.80 |
| @ 100°C, cst | 0.63 |
| Viscosity Index | 115 |
| Color, ASTM | 8.0 |
| Smell, Sensualism | Bed |
| Flash Point, COC°C | 198 |
| Pour Point, °C | -15.0 |
| Sulfur Content, wt% | 0.18 |
| Corrosion to Copper Strip, 100°C×3hr | 2a |
| Acid value mg, KOH/g | 0.278 |
| Carbon Residue, wt% | 0.212 |
| Rection | Neutral |
| Insolubles @ Pentane, wt% | 0.020 |
| @ Benzene, wt% | 0.008 |

從來 廢油再生方法인 濾過나 沈降分離方法으로 는 使用油에 포함된 Carbon 微粒子를 除去하기 가 곤란하다는 것을 本試驗結果로 究明하였다.

이의 究明이라는 것은 高沸點 炭化水素에 있어서는 常壓 350°C 以上이 되면 熱分解⁽⁴⁶⁾가 됨 으로 因하여 大氣壓보다 훨씬 낮은 壓力狀態에서 蒸溜를 實施함으로써 使用油에 내포된 있는 油不溶性物質을 비롯하여 酸化老化로 말미암아 發生된 其他 不純物을 蒸溜法에 依해 蒸溜殘渣로 分離시키므로 因하여 殘留炭素分, 酸價, 硫黃分, Pentane 및 Benzene 不溶分 등을 현저하게 감소시킬 수 있었다.

3. Solvent Extraction의 效果와 分析

Solvent 混合 Extraction에 있어서는 石油系 炭化水素 溶媒에 비해 Ketone系 炭化水素 溶媒가 使用油의 油不溶性 物質을 抽出함에 있어 溶解 分散效果가 優秀하였다.

一般的으로 알려져 있기는 油 自身이 老化되어 生成된 物質은 石油系 炭化水素中 芳香族 溶劑에는 잘 溶解하지만 其他石油系 炭化水素 溶劑

Table. 3. Typical properties of Solvent Extraction oils.

| Test Item | Result |
|--------------------------------------|--------------------------|
| Spec Gr, 15/4°C | 0.8900 |
| Viscosity, @ 40°C, cst | 41.62 |
| @ 100°C, cst | 6.43 |
| Color, ASTM | 7.5 |
| Smell, Sensualism | poor |
| Flash Point, COC °C | 2.6 |
| Pour Point, °C | -17.5 |
| Sulfur Content, wt% | 0.88 |
| Water Content, ppm | 480 |
| Corrosion to Copper strip, 100°C×3hr | 1b |
| Acid value, mg KOH/g | 0.062 |
| Insolubles, @ Pentane, wt% | *1 0.00030 *2 0.00032 |
| @ Benzene, wt% | *1 0.00023 *2 0.00023 |
| Rection | Neutral |
| Viscosity Index | 104 |

*1 Data of Ketone Base

*2 Data of Mixture Base

에는 比較的 溶解하기가 어렵다⁽⁴⁸⁾고 하였으나,

本試驗에서는 거의 차이點을 發見하지 못하였으며 오히려 "Fig 6(C)"에서 보는 바와 같이 Ketone系 溶媒中 Acetone과 石油系 炭化水素 溶媒中 工業用 휘발油 1號를 1:1로 混合한 溶液(mixture) 溜出法이 使用油中에 내포된 있는 Pentane 不溶性物質이나 Benzene 不溶性物質이 거의 同一한 含量을 보여 주었고 이의 效果는 芳香族溶媒에 비해 優秀할 뿐만이 아니라 Benzene 不溶分物質의 溶解도는 Ketone系 溶媒보다도 溶解力이 優秀함을 보여 주었다.

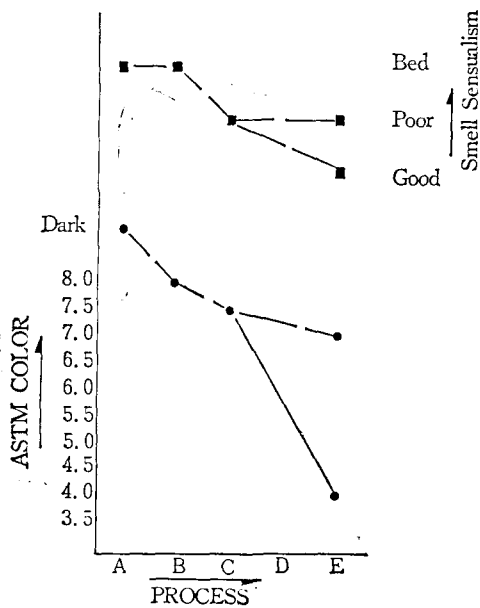
이에 따른 試驗分析의 成績은 "表 3"과 같으며 다만 本試驗結果로 미루어보아 內燃機關에 있어 燃料의 燃燒에 依해 生成된 無機酸이라든가 Engine oil 自體가 酸化되어 生成한 有機 Free Acid는 Solvent Extraction⁽⁴⁷⁾ Process로서 完全히 除去할 수 있는 기대 效果는 어려운 것으로 究明되었다.

4. Neutralization Treated의 영향 調査

從來精製油(黃酸精製法⁽⁵⁰⁾으로 얻어진 油)가 갖는 再生油의 특유한 臭氣를 검토하기 爲하여 Solvent Extraction process에서 溶媒를 回收하고 殘油된 試料를 供試料로 하여 이를 70°C로 加熱하고 이에 서로 다른 Active carbon과 Active caly를 各各 5wt%를 加하고 RPM 25로 5分間 Bleaching하여 120°C로 Cut하고 즉시 濾過하여 精製度 效果를 調査하였다.

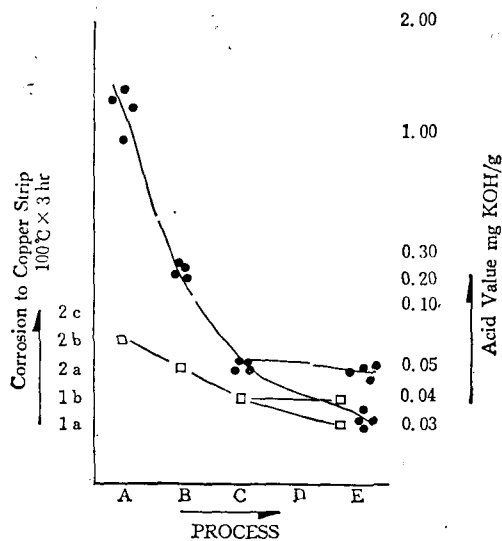
이 結果로서는 動粘度 영향에는 物性變化가 거의 差가 없었고 전산가의 低下 동판부식 및 色相의 改善이 있었으며 精製油의 臭氣는 改善되지 못하였다. 다만 工程改善開發에 結果는 최종 精製品으로 볼 때 소폭의 向上으로 그쳤으며 期待效果로서는 從來黃酸精製法⁽⁵¹⁾에 使用되는 H₂SO₄ 量을 極히 減少시킬 수 있었다는 結果만을 얻었다.

따라 이의 工程改善을 補完하기 爲하여 中和 處理를 實施하고 白土吸着濾過를 實施함으로써 "Fig 3과 4"의 Chart에서 보는 바와 같이 銅板 腐蝕을 비롯한 全酸價의 低下, 色相의 改良, 臭氣의 改善 등으로 優秀한 潤滑 Base oil로서 再 使用할 수 있음이 可能하다고 示唆되었다.



Process
 A : Used oils
 B : Vacuum Flashed oils
 C : Solvent Extracted oils
 E : Rerefined oils

Fig. 3. Typical Curves of Smell & ASTM Color on Each process



A : Used oils
 B : Vacuum Flashed oils
 C : Solvent Extracted oils
 E : Rerefined oils

Fig. 4. Typical Curves of Acid value & Corrosion to Copper strip on Each process.

5. 精製油의 品質調査와 結論

使用油를 再生시키기 爲한 계반 工程을 代入 하여 얻어진 試驗分析成績은 “表 4”와 같다.

이에 따른 品質을 推定해보면 우선 API Service SC/CC級 相當의 潤滑油 製造原料로서는 Kurtz氏에 의한 環分析으로 定量한 結果 Carbon Type 이나 V.G.C 값으로 볼 때 國內潤滑油製造社들의 Engine oil Base oil로서는 가장 바람직한 paraffine 基⁽⁴⁹⁾를 선택 使用되고 있음이 究明되었다.

따라 使用油의 再生도 安定된 Rerefined Base oil로 될 수 있다는 點이 示唆되었으며, 使用油를 精製함에 있어 各工程別에 따른 精製度 其他

Table. 4. Typical properties of Rerefined oils

| Test Item | Result |
|--|-----------------------------|
| Spec Gr, 15/4°C | 0.8894 |
| 60/60°F | 0.8899 |
| 20/4°C | 0.8862 |
| Color, ASTM | 4.0 |
| Viscosity, 40°C, cst | 41.60 |
| 98.9°C, sus | 47.82 |
| 100°C, cst | 6.41 |
| Pour Point, °C | -17.5 |
| Flash Point, COC, °C | 218 |
| Viscosity Index | 103 |
| Aniline Point, °C | 99 |
| Corrosion to Copper Strip, 100°C×3hr | 1a |
| T.A.N. mg KOH/g | 0.036 |
| Carbon Residue, wt% | 0.035 |
| Refractive Index, N _D ²⁰ | 1.4958 |
| Refractivity Intercept | 1.0527 |
| Viscosity Gravity Constant | 0.8261 |
| Carbon Type, CA, % | 16.5 |
| CN, % | 17.5 |
| CP, % | 66.0 |
| Sulfur Content, wt% | 0.078 |
| Smell, Sensualism | Good |
| Reaction | Neutral |
| Insolubles @ Pentane, wt% | *1 0.000010/ *2 0.000016 |
| @ Benzene, wt% | *1 0.000013/ *2 0.000013 |

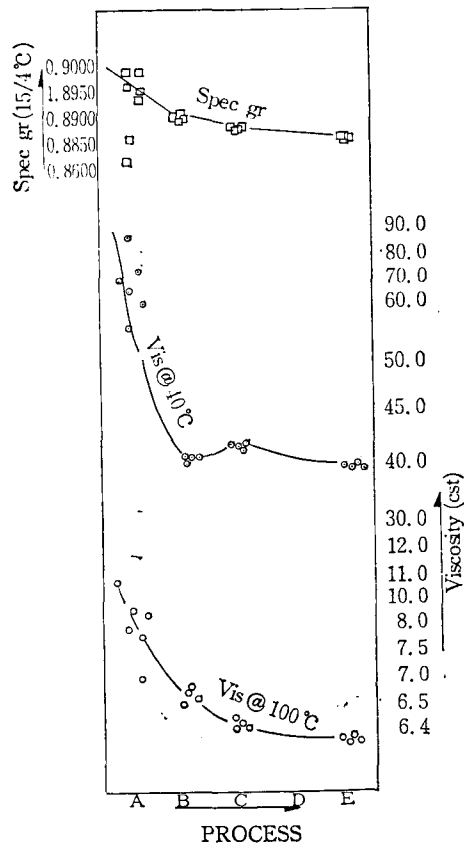
*1 Base of Ketone

*2 Base of Mixture

物性に 미치는 影響을 調査한 바(Fig. 3, 4, 5 및 6 參照), 廢油의 精製效果가 증진할수록 比重, 動粘度, 酸價, 殘留炭素分, 硫黃分, 및 pentane 및 Benzen 不溶性分이 下降되었고 色相의 改善, 銅板腐蝕의 改良이 있었음을 알 수 있었다.

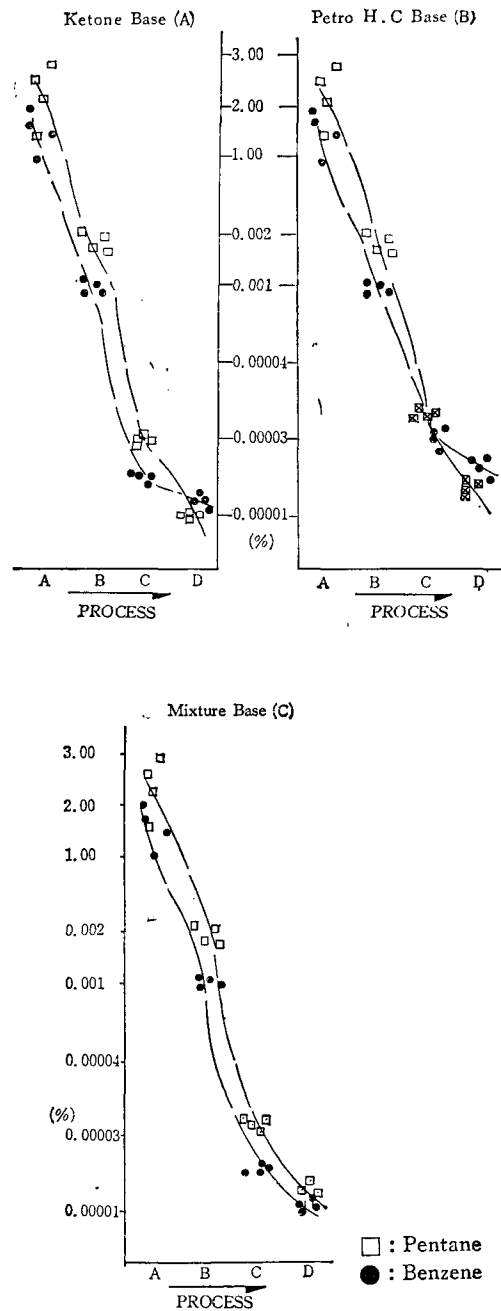
本研究結果에서 가장 究明하기가 곤란하였든 點은 再生油만이 갖는 臭氣發生 原因이었으나, 이의 關係는 酸價, 銅板腐蝕, 色相을 비롯하여 油不溶性物質과 깊은 因子로서 影響이 있었음을 究明할 수가 있었다.

即 이의 究明이란 特히 內燃機關에 使用되고 있는 燃料로부터 希釋된 硫化水素, 輕分子量, mercaptane, 油不溶性物質이 지니고 있는 有無機質, 燃料 및 潤滑油가 希釋되어 內燃機關의 金屬과



Process
 A : Used oils
 B : Vacuum Distillated oils
 C : Solvent Extracted oils
 D : Rerefined oils
 E : Rerefined oils

Fig. 5. Typical Curves of Spec Gr & Viscosity on Each process



Process
 A : Used oils
 B : Vacuum Flashed
 C : Solvent Extracted oils
 D : Rerefined oils

Fig. 6. Typical Curves of Insolubles on Each process.

反應에 의하여 發生된 低級硫黃化合物 等に 기인된 것인바, 本試驗에서는 이들의 제거를 爲한 Neutralization process 를 代入함으로써 究明할 수가 있었고 廢油를 精製함에 活性白土나 Active carbon 等の 吸着劑 處理만으로는 Lubricating Base oil 로서의 使用可能이 어렵다고 示唆됨으로 因하여 再處理로서 NaOH 를 선택 Acid 에 對한 中和값을 當량비로서 求해 適定處理한 後 白土吸着精製를 實施함으로써 만이 再生油 특유의 취기를 脫臭시킬 수가 있었으며 제반 規格을 檢討함에 있어서 廢油의 粘度보다 Refined oil 의 경우 SAE 番號使用區分⁽⁵²⁾에 있어 Grade 가 1 point 下降된 SAE 20을 나타내 주고 있지만 新油의 粘度分類에 있어 Multi Type 이 아닌 Single Type Engine oil⁽⁵³⁾로서 그 Base 는 탈납⁽⁵⁴⁾이 優秀한 直溜基油로 추적됨에 Freund 氏⁽⁵⁵⁾ 研究結果 Data 로 미루어 보아 添加劑 作用 效果도 可能할 것이라고 示唆되었다.

IV. 要

約 4,500km 를 走行한 後 新油和 交替되어 廢棄된 API Service SC/CC 級 國產 SAE 30 Grade H.V.I 礦油系 Engine oil 을 市中으로부터 收去하여 이를 供試料로 하고 從來의 再生油가 갖는 不充分한 제반 規格을 改善시킴과 同時에 從來廢油를 精製하는 工程으로부터 發生되는 二次 公害要因이 되는 酸 sludge 의 發生을 排除하고자 새로운 再生工法을 開發하여 代入 研究檢討한 바 다음과 같은 結果를 얻었다.

1) process 開發은 크게 나누어 減壓蒸溜, 溶劑混合抽出, Neutralization, Clay 吸着精製 및 濾過라고 하는 一聯의 工程을 거쳐 優秀한 潤滑 Refined Base oil 을 얻었다.

2) 減壓工程으로부터는 油不溶性物質 即 Engine oil 과 燃料의 燃焼에 의하여 發生된 Colloid 狀態의 Carbon 微粒子를 下降시킬 수 있었고

3) 從來黃酸處理精製方式을 탈피하고자 溶劑混合抽出法을 代入함으로써 廢油가 갖고 있는 油不溶性物質 및 懸濁물을 간단히 分散, 溶解制去시키므로써

4) 酸 sludge 라고 하는 公害物質이 排除되었

으며

5) 溶媒 선택에 있어서는 石油系炭化水素溶媒에 비해 Ketone 系 단독이거나 Ketone 系 混合溶媒가 優秀함을 보여 주었다.

6) 從來再生油로서 不充分하였던 제반 規格을 改善함에 있어서는 Neutralization 工程法을 代入시키므로써 優秀한 Refined oil 을 얻을 수 있었고

7) 特히 臭氣를 除去할 수 있음에는 12% NaOH Sol'n, 4Vol%로 Treated 하였음이 가장 이상적이었다.

8) 이와 같이 一聯의 工程을 거쳐 얻어진 Refined oil 의 收率은 86% 以上으로서 比較的 經濟적 가치성은 물론 어느 정도의 生産規模만 갖출 수 있다면 實用化가 가능한 것으로서 本研究를 通해 究明되었다.

參 考 文 獻

- (1) 日本エネルギー經濟研究所, The Petroleum Dictionary, 石油春秋社(1979) p. 181.
- (2) 李東圭, 石油와 潤滑, Vol. 2, No. 1, 3, p. 6~12.
- (3) 南宮堅, 石油協會報, 2(1985), p. 41~42.
- (4) “日本潤滑通信” NO. 209, 9, p. 30~31.
- (5) “潤滑油協會報”(社)韓國潤滑油工業協會, 제 8 호 2, p. 25.
- (6) 崔益綬, 潤滑油協會報 제 3 호, 4, p. 7~10.
- (7) 渡邊昭二, 燃料と環境, 日本燃料及燃焼社(1979), p. 86~90.
- (8) 山崎崇, 日本潤滑通信, No. 6, p. 21~23.
- (9) SAE Hand Book(1974), p. 437~440.
- (10) KS M 2001-80.
- (11) 淺原照三, 溶劑ハングッド, 日本(株)講談社(1980) p. 143.
- (12) KS M 2611-80.
- (13) 淺原照三, 溶劑クハンドグック, 日本(株)講談社(1980), p. 507.
- (14) ASTM D 1160-73.
- (15) KS M 2031-80 석유제품 증류시험방법
- (16) KS M 2002-81.
- (17) KS M 2003-80.
- (18) ASTM D 1298-80.
- (19) KS M 2014-80.
- (20) ASTM D 88-81.

- (21) KS M 2016-80.
- (22) KS M 2010-83.
- (23) KS M 2012-82.
- (24) KS M 2018-82.
- (25) KS M 2058-80.
- (26) KS M 2006-82.
- (27) KS M 2106-81.
- (28) ASTM D 1500-82.
- (29) KS M 2221-82.
- (30) KS M 2017-81.
- (31) KS M 2004-80.
- (32) KS M 0005-81.
- (33) 金柱恒, 技術士誌 Vol. 15, No. 4, p. 58.
- (34) IP-23/68 (ASTM D 322-67)
- (35) S.S. Kurtz Hydrocarbon Composition and Viscosity-Gravity Constant of Rubber Processing oils, I.E.C, Vol. 48, No. 12 (1956), p. 2232.
- (36) S.S. Kurtz, Relationship between Carbon-Type Composition, Viscosity Gravity Constant and Refractivity Intercept of Viscous Fractions of petroleum, Anal, Chem. Vol. 28, No. 12 (1956) p. 1928.
- (37) 牧 親彦, 石油精製技術便覧, 新岩文化社(1982), p. 47.
- (38) 松井俊郎, 日本潤滑通信, No. 206. 6, p. 21~23.
- (39) 伍々木慶和, 日本潤滑, Vol. 22. No. 7, p. 395~401.
- (40) O'CONNOR & BOYD, STANDARD HANDBOOK OF LUBRICATION ENGINEERING, McGRAW-HILL (1976) p. 31~9.
- (41) 吉野隆, 日本潤滑 Vol. 22, No. 7, p. 19~21.
- (42) 金柱恒, 潤滑管理 Vol. 7, No. 1, p. 74-76.
- (43) 金柱恒, 潤滑管理 Vol. 7, No. 2, p. 75~73.
- (44) 櫻井俊男, 石油製品添加剤, 日本幸書房(1974), p. 15~16.
- (45) 生山亮, 日本潤滑 Vol. 20, No. 1, p. 54~59.
- (46) 牧親彦, 石油精製技術便覧, 新岩文化社 (1982), p. 60.
- (47) 工場操作シリーズ(抽出編), 日本(株)化学工業社 (1973) p. 80~82.
- (48) “オイルマンのための潤滑油讀本(2)”, 日本高潤(株) (1978), p. 6.
- (49) 飯牟禮 著, 自動車用石油製品ハンドブック, 日本産業圖書(1973), p. 224.
- (50) W.L. Nelson Petroleum Refinery Engineering, McGraw-Hill (1979) p. 293~298.
- (51) 中小企業技術實態調査報告書(潤滑油製造業), 日本中小企業振興事業團(70-69) p. 24.
- (52) C.V. Smalheer, Lubricant Additives, The Lezius-Hiles Co., (1967), p. 15.
- (53) 自動車用石油製品その知識と取扱い, 日本自動車輸送技術協会, 幸書房(1973), p. 53~54.
- (54) W.L. Nelson Petroleum Refineering, McGraw-Hill (1979), p. 374~394.
- (55) M. FREUND et al.: Erdölu. Kohle, 22 (1969), p. 277.