

Waste Oil과 Recycle의 동향

김 주 항

한전유화공업주식회사

1. 머리 말

근년에 이르러 waste oil의 문제는 그 어느 때보다도 양이나 종류에 있어서 과거에 볼 수 없었던 만큼 심각한 양상을 나타내고 있다.

1992년도 한해동안 세계적으로 발생된 바 있는 폐유헌유(廢油)의 양은 약 23,200 mega liter로 추정되고 있으며, 재정제에 의하여 recycle된 oil은 각국에 따라 차이점은 있으나 대략 수요량의 2~3%로서 이들의 합계량은 약 1,890 mega liter로 추정되고 있다.[1]

한편 우리나라 waste oil의 발생량인 경우, 통계가 명확하지는 않지만 1993년도 한해동안 약 75만톤에 이를 것으로 추정되고 있는가 하면, 이중 특정폐기물로 분류되고 있는 자동차용 폐유헌유에 있어서는 약 18만톤이 발생된 바 있다. [2]

이는 산업구조가 개선되고 공업이 발달되어진 부산물로서 풍요로운 삶과 부(富)의 추구로 발생된 소산(小産)으로 생각된다. 유헌유(潤滑油)라고 하는 화합물은 일반적으로 고도로 정제된 기유(base oil)에 가혹도에 따라서 여러 종류의 첨가제(添加劑)를 배합하여 사용 개소(個所)에 적합하도록 제조되어진 물질로서, 이들 유헌유는 일정기간 동안 사용하기 시작하면 주로 두 가지 형태로 품질 변화가 이루어지게 되는데, 그 하나는 유헌유 자신이 일으키는 내부변화(內部變化)인 화학적 변화이고, 또 하나는 외적인 요인(要因)에 의하여 생기는 변화로서 오손(汚損)되어 열화(熱化)를 일으키게 되면 virgin oil과 교환이 불가피함에 발생하는 물질이 바로 폐유헌유인 것이다.

그러나 폐유헌유 중에는 virgin oil 제조시 배합되는 각종 첨가제와 사용 중 기계적 인자(因子) 그리고 각종 금속의 화학적 반응으로부터

생성되고 발생하는 환경유해물질 등 여러 종류의 원소(元素)가 함유되어 있기 때문에 국제적 분류에 의하면 한정된 의미로서 “유해한” 물질로 분류되고[3] 있으며, 이러한 면에서 볼 때 recycle이 곤란한 측면도 없지 않다. 따라서 최근에 이르러서 폐유헌유(廢油)의 처리문제는 환경보전과 자원 재활용이라는 양면으로서의 관심사가 세계적으로 부각되고 있다.

본 기고에서는 각종 폐유 중 특정폐기물인 폐유헌유를 중심으로한 제문제에 대하여 간략하게 기술하기로 하겠다.

2. 유헌유와 환경

2-1. 유헌유

기계적 mechanism에 의해 힘의 전달, 또는 방향을 전환함에 상대적으로 움직이는 두면에서는 필연적으로 마찰이 뒤따르게 된다. 이때에 발생하는 마찰을 감소시키는 작용을 유헌유(潤滑)라 하며, 여기에 사용되는 물질을 유헌제(潤滑劑)라고 한다.

모든 기계장치의 유헌 system에서 유헌제의 작용은 그 기계의 수명과 직결되는 것으로 사용개소, 기계장치의 형태, 이용 목적 등에 따라 적절한 유헌제가 선택되게 된다. 따라서 유헌제를 사용하는 목적은

- 냉각작용
- 마찰의 감소작용
- 윤착(adhesion)의 억제작용
- 밀봉작용

등을 위해 기계적 요소에서는 필연적으로 사용되는 부속품과 같은 것으로 특히 자동차의 engine oil은 고온에서 장시간 사용됨에 산화안정성을 비롯한 엔진 각 부분의 마모와 부식을 최대로 억제하고 각 요소에서의 유헌이 장시간

표 1. 자동차용 윤활유에 사용되는 주요 첨가제[4]

첨가제의 분류	화합물의 구성요소
Oxidation Inhibitor Antiwear agents	<ul style="list-style-type: none"> • Barium, Calcium and Zinc alkylthiophosphate • di-t-butyl-p-cresol. etc. • Organic lead or phosphorus compounds (lead diorganophosphorodithioates, zinc dialkyl dithiophosphorodithiocates, zinc dialkyl dithiophosphates), tricresyl phosphate, etc.
Rust inhibitors	<ul style="list-style-type: none"> • Organic amines, organic phosphates, polyhydric alcohols, calcium and sodium sulfonates, etc.
Dispersents	<ul style="list-style-type: none"> • Polymers containing oxygen or nitrogen bearing, comonomers (alkylmethacrylate dimethylaminoethyl metacrylate copolymers), etc.
Viscosity index improvers Detergents	<ul style="list-style-type: none"> • Polyisobutylenes, polyalkylstyrenes, polymethacrylates, etc. • Calcium and barium salts of alkyl-benzene sulfonic acids, alkyl-substituted succinimides, etc.
Form inhibitor	<ul style="list-style-type: none"> • Methyl silicone polymers with viscosities of 300-1,000 cSt at 38°C

유지할 수 있도록 하기 위하여 윤활유의 제조는 일반적으로 paraffine계라고 하는 원유를 고도로 정제한 base oil에 사용개소에 따라 특성값을 향상 시켜주기 위하여 표 1에서 제시한 바와 같은 각종 첨가제를 배합하여 윤활유로서의 제반성능을 높여주게 된다.

2-2. 열 화

아무리 양호한 윤활유라 할지라도 사용하는 가운데 차차 변질하여 본래의 성질과 특성이 저하하게 된다. 그 원인은 윤활유 자신의 화학적 변화를 비롯한 외적요인으로 인한 오손(汚損) 등으로 윤활유가 산화되면 색상이 나빠지고 점도가 증가하는 등의 trouble을 갖져오게 된다. 이러한 trouble은 금속의 종류에 따라 화학적 반응촉진이 달리하나 oil과의 부식성이 강하면 불용성(不溶性)의 수지상물질(樹脂狀物質)을 증대시킨다. 따라서 기유(base oil)가 산화되면 ketone, aldehyde, alcohol과 같은 유용성(油溶性)의 산화화합물이 먼저 생성되고 다음에 이것이 유기산(有機酸)으로 바뀌어져 최후에는 oil에 용해하지 않는 수지상물질을 생성하게 된다.

윤활유의 산화속도는 온도, 존재하는 촉매, 공기와의 접촉, 윤활유의 type(grade) 및 산화방지제의 종류 등에 따라 산화를 달리한다. 윤활유의 열화(劣化)에 있어서 가장 큰 원인의 하나는 공기 중의 산소에 의한 산화작용이다. 이

밖에 물의 작용, 윤활유와 접촉하는 금속의 작용, 일광(日光)의 작용, 공기 중의 먼지 및 금속녹의 작용 등에 의한 것이다. Engine oil의 경우에는 기관(機關)에 사용되는 연료의 불완전 연소에 의하여 생기는 물질의 혼입이 engine 가운데 작용하고 있는 윤활유를 크게 변질시키는 원인을 제공할 수가 있다.

공기가운데 산소에 의하여 산화를 일으키면 산성물질을 발생시키는 이외에 분자의 중합(重合)에 의하여 gum-sludge 등의 고형물이 생기게 된다.

이러한 산화작용은 고온에 있어서의 금속과 접촉하고 있는 경우에 특히 심하게 일어나기 쉽다. 또한 윤활유에 물이 혼입되면 수분의 작용에 의하여 가수분해(加水分解)를 일으켜 부식성 유기산이 발생하거나 gum상의 물질을 생기게 하는 등 engine oil의 열화현상을 급속하게 증가시킨다. 다음 그림 1은 윤활유가 열화에 미치는 화학적 및 외부적 요인 등 여러 가지 원인을 조합하여 알기 쉽게 나타낸 것이다.

2-3. 폐 유

폐유라고 지칭하는 말은 그 원천이 방대하여 상세하게 논하기는 어려우나 개괄적인 면에서 볼 때 virgin oil의 기능이 상실된 synthetic oil, brake fluid, fatty oil, asphaltic oil, black oil, bunker oil, metal working oil, fatty acid, form oil, rolling oil 등 수많은 종류가 있으며, 폐유

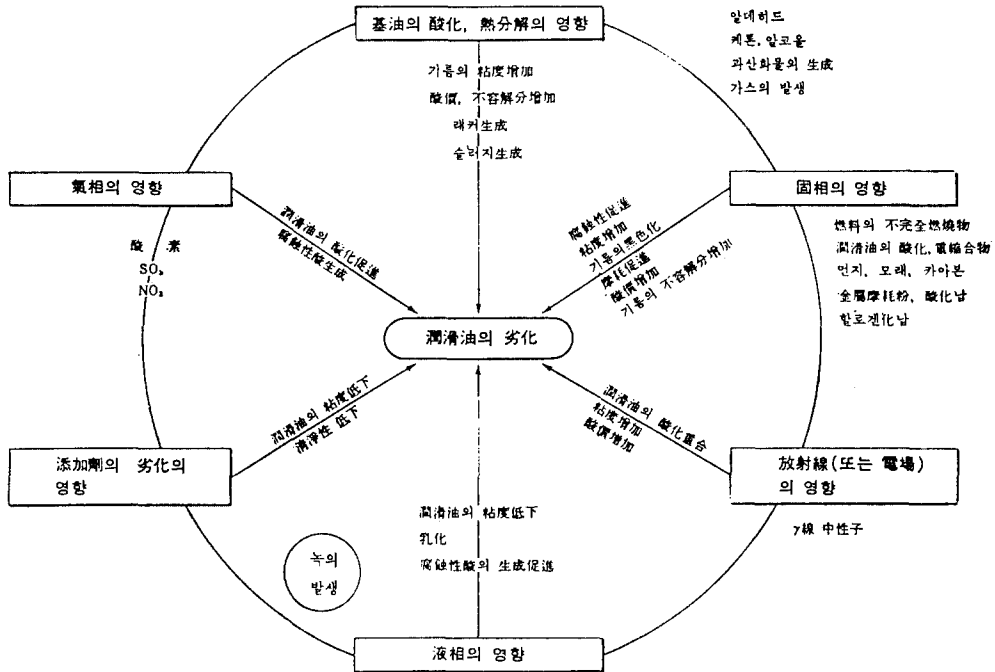


그림 1. 윤활유가 열화에 미치는 내부 및 외부적인 원인 [5].

표 2. Engine 폐유의 중요 구성성분 [6]

Composition	Position
Light ends (<180C b.p.)	1~6
Heavy ends (180~340 C b.p.)	10~15
Lube stock (340~430 C b.p.)	60~70
Bright stock (438~780 C b.p.)	0~10
Waste	0~10
Additives	7~15
Oil oxidation products	5~8
Particulates	1~3

활유를 비롯한 oil 저장 tank 청소시 저부에 남아 있는 잔사유(tank bottom oil), 유수분리시설(油水分離施設)로부터 회수되는 oil들을 비롯하여 산업활동에 수반하여 발생하는 무수한 oil들을 총칭하며 기술학적 해석으로 waste oil을 의미한다.

그러나 이러한 waste oil이라 할지라도 환경에 극히 유해한 oil인 경우, 폐기물법 재이용 분류 규정에서는 특정폐기물로 법률이 따로 분류명칭을 정하고 있다. 한편 열화된 engine oil과 같은 폐유는 사용함에 따라 산화분해되고

engine의 마모분, 연료의 희석, 외부로부터의 오염 등으로 말미암아 오손되어진 폐윤활유의 주요 구성물질들의 예를 살펴보면 표 2에 나타난 바와 같다.

2-4. 오염성분

폐윤활유 가운데 함유되어 있는 오염물질은 표 3에서 보는 바와 같이 매우 다양한 원소들로서 이는 윤활기유의 성분, 각종 첨가제에 포함되어 있는 성분, 사용하는 과정에서 생성된 물질, 이 밖에 폐유를 보관 또는 수집하고 운반하는 과정 중 이물질의 혼입 등에 의해 일어나는 화학반응의 생성물이다.

2-5. 환경오염

우리나라의 자동차 수는 1994년 8월 현재 700만대 이상이 등록되어 있다고 한다. 이는 좁은 국토에 가구당 0.63대 꼴이 되며, 인구 비례로 볼 때 6.3명당 1대꼴로 이에 사용되는 윤활유는 연간 약 200만 드럼(40만톤)으로 이중 engine에 소모되고 교환됨에 폐기되는 폐유의 발생량을

표 3. 폐윤활유 중에 함유되어 있는 오염성분[7]

종 류	농 도 값 (ppm)		오염의 원천
	범 위	평 균	
※Metals			
Barium	10~1,630	820	A.P.
Aluminium	4~41	23	E.W./S.D.
Bromine	9~430	220	-
Calcium	969~3,980	2,478	A.P.
Cadimium	1	1	>
Chromum	8~65	37	E.W./S.D.
Copper	0~430	215	-
Iron	10~750	380	-
Lead	1~13,885	6,943	E.W./S.D./L.G./C.P.
Manganese	3~999	501	A.P.
Manganess	1~420	211	E.W./S.D.
Nickel	0~5	3	-
Phosphorous	15~1,500	758	A.P.
Sulphur	1,300~12,000	6,650	A.P.
Vanadium	0~13	7	-
Zinc	20~2,500	1,260	A.P.
Chloride	300~3,000	1,650	-
Nitrogen	300~6,000	3,150	A.P.
※Semivolatile organics			
Phenol	<10~25	-	P.B./O.U.
Pyrene	30~45	-	P.B.
Ben(z)Anthracene	18~20	-	P.B.
Ben(o)Pyrene	<5~10	-	P.B.
PCB	<2~8	-	O.S.
Nitrosoamines		-	O.U.
Chrysene		-	P.B.
※Benzo(C)-Phenanthrene		-	P.B.

비 고:

A.P.: Additive package; E.W.: Engine wear; O.S.: Contamination of oil from outside sources; P.B.: Present in petroleum base stock; O.U.: Formed during oil use; S.D.: Contamination by soot dust; L.G.: Contamination from leaded gasoline.

사용량에 약 65%로 산출 가정하여 볼 때, 130만 드럼(26만톤)이 금년에 발생될 것으로 추정된다.

한편, 자동차용 폐윤활유와 관련하여 1993년도 한해동안 발생된 폐유는 약 18만톤으로 폐기물관리법[8]과 관련하여 회수처리된 양은 9만톤에 불과하며, 잔여 9만여톤은 불법 유통되었거나 마구 버려진 것으로 추정되고 있다[2]. 따라서 이렇게 폐기되는 폐유가 지금까지의 기술을 토대로 살펴보건대 자연계에 버려질 경우 수면위의 유막형성으로 폐유의 산화에 따른 carboxylic acid형성으로 토양의 황폐화[9], 그리고 지하수의 오염 등으로 생태학적 재난을 초래하게 된다.

또한 폐윤활유를 적절한 처리없이 연소시킬 경우 고농도의 중금속과 유해물질인 Cl-F-, PCB/PCT 등이 배출됨에 따라 대기오염으로 인한 인체 및 동식물 등 생물성장에 막대한 피해가 야기된다는 보고가 1984년 EEC위원회의 폐윤활유 소각시험 결과로 증명된 바 있거니와 이들의 분석값을 살펴보면 표 4에 나타낸 것과 같다.

3. 재활용

폐유는 그 종류가 다양하고 또한 발생과정도 대단히 복잡하다. 따라서 표 5에서 예시한 바

와 같이 윤활기유로 재생이 가능한(re-refinables) oil과 재생이 불가능한(non-refinables) oil로 분류하고 있으며, 전자의 경우는 used oil 또는 deteriorated oil로, 후자의 경우는 이미 2-3항에서도 언급한 바와 같이 waste oil이라 불리워지고 있다.

3-1. Used oil의 재생기술

폐윤활유 중의 수분을 비롯하여 열화생성물,

표 4. 폐유의 연소결과 배출되는 물질에 대한 배출 한계값*[7]

오염물질	배출한계값(mg/Nm ³)
먼지(총량)	50
Cd	0.2
Ni	1
Pb+Cr+Cu+C	5
SO ₂	500
Cl-**	100
F-***	5

비고: 배출가스에 있는 산소의 용적비 3% 기준(BEC).

*배출한계값이란 폐유를연소하는 공장으로부터 나오는 연소가스속에 들어 있는 여러 가지 물질의 농도를 표준온도와 표준압력, 즉 273K 1013밀리바에서 mg/m³ 단위로 측정된 것이다.

**염소계 무기가스 혼합물은 염산으로 취급하였다.

***불소의 무기가스 혼합물은 불화수소산으로 취급하였다.

기타 혼입 이물 등을 제거분리함으로써 virgin oil과 거의 흡사한 윤활기유로 제조할 수 있는 원료유를 used oil이라 하고, 이러한 폐유로부터 재생되어진 oil을 신유(新油)와 구별함에 기술용어상 re-refined oil, re-new oil, reclaimed oil 또는 recycled oil로 불리워지고 있다. Used oil의 재생기술은 이미 자동차가 본격적으로 등장한 1920년대 이래 연구개발이 꾸준히 진행되어 왔으며 상업화의 실적도 세계적으로 수다하다.[11-14]

이에 대표적인 폐윤활유의 재정제기술에 대하여 전처리, 본처리 및 후처리로 분류한 process를 살펴보면 표 6에 나타낸바와 같다.

3-1-1. Acid/clay process

이의 처리법은 오래전부터 이용된 방법으로 전처리로서 고체 협잡물, 수분 등을 제거한 폐유에 농황산 수(數) percent를 가해반응시키고, setting 과정을 통하여 분리된 황산 sludge를 제거한 후 산성공정유에 clay를 다시 가하여 흡착, 중화시킴에 폐백토를 여과분리, recycled oil을 얻게된다.

그러나 황산 sludge 생성 등에 의한 수율저하를 비롯하여 폐유재생 과정에서 배출되는 H₂S, mercaptane, 질소화합물 등의 volatile gas로 말미암아 대기환경오염은 물론 황산 sludge

표 5. 정제가 가능한 oil과 불가능한 oil의 분류[10]

Re-refinables (complete list)	Non-refinables (partial list)
<ul style="list-style-type: none"> ◦ High viscosity index oil only All diesel & gasoline crankcass oils Transmission oils Hydraulic oils (non-synthetics) Gear oils (non-fatty) Transformer oils (if non-PCB) Drier bearing oils Compressor oils Turbine oils Machine oils (non-fatty) Grinding oils (non-fatty) Quenching oils (non-fatty) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Polychlorinated biphenyls (PCBs) & polynuclear aromatics (PNAs) (Unacceptable at any detectable concentration) LVI and MVI oils Halldes Synthatic oils Brake fluids Fatty oil Asphaltic oils Black oils Bunker oils Metal working oils containing Fatty acids Form oils Rolling oils Solvents of any type

표 6. Used oil의 재정제 process

Process명	전 처리	본 처리	후 처리	건설(상업화)
Acid/Clay IFP Snamprogetti	정지, 탈수 탈수 탈수, 탈경질분	황산처리 Propane추출, 황산처리 제 1 propane추출, 진공증류, 제 2 propane추출	백토 백토/증류 수소화정제	광범위하게 사용 Viscoluse(이태리) Clipper oil. (이태리)
박막증류	정지, 탈수	박막식 낮은 감압증류 박막식 높은 감압증류	백토, Hydrofinishing	Safety-kleen. (동시카코, 미국)
PROP	—	인산 제 2 ammonium, 첨가에 의한 화학처리	백토, Hydrofinishing	Mohawk oil. (캐나다)
Evergeen	화학처리	박막식 감압증류	수소화 정제	Evergreen. (남캘리포니아주 미국)
Ewa-Dani	탈수	불꽃방전	백토/감압증류, 탈기/탈 취	岩谷化學(일본)
Multifunctional JH-K&K * KIER**	탈수, 계면활성제 탈수, 경질분제거	감압증류 박막식 감압증류, 분별증류	백토, Hydrofinishing 백토, Hydrofinishing	명지엔지니어링 (한국)*** 동력자원연구소 (한국)***

비 고: *대한민국 미공개 발명특허 제 35404호

**한국동력자원연구소(A study on the Re-refining of waste lubricating oil) 연구보고서 (1984)

***Bench plant

dge 및 페백토라고 하는 제 2차 공해물질 처리 문제로 현재 우리나라의 경우 거의 사용하지 않는 공법이다.

3-1-2. IFP process

이의 처리법은 Institute France Petroleum에서 개발한 방법으로 근본적인 원리는 acid/clay 공법에 근간하고 있지만, 이의 공정특성은 본처리에서 propane 추출로 폐유 중의 불순물을 비롯한 열화된 첨가제 등을 선택적으로 추출한 후 후처리로서 clay 및 증류를 행하여 recycled oil을 얻게 된다. 따라서 최종적으로 황산과 백토량을 삭감(削減)시켜 재생유 제조시 배출되는 제 2차 공해물질인 황산 sludge나 페백토의 양을 저감시키는 공법을 특징으로 하고 있다.[10]

3-1-3. Snamprogetti process

이의 처리법은 이태리의 Snamprogett 회사가 개발한 공법으로 폐유의 정제단계를 propane 일단추출과 2단추출로 분류함에 일단(一段)공정의 추출인 경우 저용제비(低溶劑比)에 의하여 함유속화합물(含金屬化合物), 잔존첨가제(殘存添加劑), 역청물질, 기타 무기물 등을 진공증류로 하여금 제거한 다음, 보다 높은 용제비로서 2단(二段) propane 추출을 실시하는 것을 특징으로

하고 있으며, 이어서 일단 및 이단 propane 추출이 완료된 공정유를 다시 후처리로 수소화정제를 실시함에 최종적으로 recycled oil의 color를 비롯한 산화안정성(酸化安定性) 등을 향상시켜주고 있다.

이러한 공정으로부터 얻어진 윤활기유의 경우 virgin oil과 비교할 때 거의 동등한 성상, 성능을 갖추고 있으며 생산수율도 높고 촉매의 수명도 길며 또한 process로부터 배출되는 제 2차 환경물질도 저공해로 알려지고 있다.

3-1-4. 박막증류 process

이의 처리법은 미국에 의하여 개발된 공정으로 감압증류를 효과적으로 실시하기 위한 장치로서 특징을 비교하면 일반적인 증류탑에서는 각단(各段)에 있어서 증발평형(蒸發平衡)을 연속적으로 분류(分溜)하기 때문에 각단에서 체류시간(滯留時間)이 길게 되지만, 박막식증류장치(薄膜式蒸溜裝置) process의 경우는 증발평형에 의한 것을 무시하고 먼저 감압에 의한 증류방식으로 하여금 보다 높은 효율을 부여하여 주는 장치이다.[11,12]

따라서 증류시의 탁한 냄새(燒臭)가 없고 co-king도 발생하지 않으며 공정의 흐름은 전처리

단계(段階)의 증류처리에서 탈수(脫水), 탈용제(脫溶劑)를 실시하고 다음 단계의 박막식증류장치에서 batch type으로 분류하는 증류법이다.

이때 복수(複數)의 증류장치가 있으면 side cut로 하여금 2~3종류의 viscosity grade recycled oil의 제조도 가능하다.

3-1-5. PROP process

이의 처리법은 미국의 Phillips Petroleum 회사가 개발한 방법으로 PROP는 Phillips re-refined oil process의 약칭이며 본 공정의 특징은 전처리로서, 탈수, 용제처리를 행하지 않는 대신 이의 대체로 폐유에 인산수소 제 2 ammonium 수용액을 가하는 점이 특성이라 하겠다.

따라서 폐유 중의 금속은 인산 수소 제 2 ammonium과 반응시켜 인산염으로 만들고 다음에 가열에 의하여 분해, 침전(寢殿)이 됨에 다른 이물질(異物質)과 함께 여과에 의하여 제거가 된다. 이어서 clay 처리된 sulfonic acid류를 제거하고, Ni-Mo계 촉매의 수소화 정제에 의하여 recycled oil을 얻게 된다.

이러한 process에 의해 제조되어진 recycled oil에 있어서는 미 국무성이 인정하는 윤활기유로서 list up되어 등록되고 있다. 그러나 이러한 process는 증류공정이 아니기 때문에 재생 윤활기유에 있어서 boiling point가 광범위하여 추가공정으로 분별증류를 대입하게 되므로 처리비용이 과다 지출되는 약점도 있다.

3-1-6. Evergreen process

이의 처리법은 PROP process와 박막증류 process를 혼합한 공정으로서 미국의 Evergreen 회사에 건설된 바 있다. 이 공정의 특징은 전처리로서 PROP process의 화학처리를 실시한 후 공정으로 수소화정제 촉매의 수명을 길게 연장시키기 위한 목적으로 Evergreen 회사에 의하여 개발된 공법이다.

3-1-7. Ewa-Dani process

Ewa-Dani 공정의 개요는 불꽃 방전(放電)에 의하여 폐유 가운데 여과가 어려운 소위 미립자(微粒子) 물질을 분해응집(分解凝集)시켜 여과가 쉬운 상태로 한 후 clay, 감압증류, 탈기, 탈취(脫臭)를 행하는 공법이다. 본 공정의 특징은 탈수를 행한 폐유에 도전성미립자(導電性微粒

子), 소위 graphite로 되는 금속 palette를 가하여 전극(電極)이 있는 vessel에서 1/200초의 방전 시간을 부여하여 줌으로서 방전축과 개개의 palette간에 다수(多數)의 불꽃방전을 확대시켜 주게 됨으로서 방전에 의한 화학반응이 일어나는 harmony로 하여금 unique한 process이다.[14]

3-1-8. 기타 process

1980년대에 이르러서는 우리나라의 경우도 폐윤활유 정제기술에 있어서 독자적인 연구에 명지엔지니어링과 Korea Tribo R & D가 공동으로 개발한 multifunctional unit(JH-K & K)를 비롯하여 한국동력자원연구소에 의해 개발된 KIER process 등 국제적으로 우수한 기술개발이 완료된 바 있으나 그간 국내에 지속된 유가 하락, 윤활유의 수입자유화, 소비자의 대 maker 선호 등 제반 여러 가지 시대적 조건부합에 따른 수익성 등으로 말미암아 bench plant일 뿐 실용화의 실적을 거두지 못하고 있는 실정인 바 본 기고에서는 이의 공정개요에 대한 서술은 다음 기회로 미루기로 하겠다.

3-2. Waste oil의 처리기술

3-2-1. Waste oil의 이용과 규제

폐윤활유와 관련하여 볼 때 비단 자동차용 engine oil이나 gear oil 뿐만 아니라, 각종 공업용 윤활유, 수분이 다량 함유된 금속가공유, 고체윤활제 등이 함유된 폐유, grease, 유지 등이 함유된 폐유 등이 산업사회에서 발생되고 있으나 재생윤활유의 원료로서 이미 기능을 상실한 oil들로서 과거에는 원심분리기나 여과 등 비교적 간단한 기계적 방법으로 처리하여 용도면에서는 연료유 뿐만이 아니라 concrete 이형제로

표 7. 폐유 sludge의 환경규제 기준값

Toxic compounds in liquid sludge	Max. Allowable(mg/L)
P.C.B.	5.00
Organic halogens as chlorine	1000.00
As	5.00
Cd	2.00
Cr	10.00
Pb	100.00

전용하는가 하면, 미국에서는 포장용 asphalt에 혼합 도로 사지방지(砂地防止)나 잡초방지(雜草防止)를 위하여 산포(散布) 등에 재이용(再利用)한 바 있다. 그러나 80년대 후기에 이르러서는 토양(土壤), 하천(河川) 등의 자연환경에 부여하는 영향문제로 미주지역(美洲地域)에서는 표 7에 나타난 바와 같이 폐유의 recycle시 배출되는 제 2차 Liquid Sludge의 독성화합물[5]까지도 엄히 규제하고 있다. 또한 구주(歐洲)지역에서도 환경 green을 위하여 1990년 폐기물법이 제정되어 폐유의 분류에 있어서 재정제를 시킬 수 있는 폐유, 즉 환경에 대하여 무해(無害)한 것과 폐기시키지 않으면 안되는 폐유(독일 대기오염 방지령에서 규제시키고 있는 기준값 이하로서 소각시키는 물질과 특수 폐기물로서 폐기하는 것)로 구별 waste oil recycle의 기본 방향을 제시[16]하고 있는가 하면 재정제에 적용되는 폐유의 열질(劣質)한 폐유와를 구별함에는 전자와 후자를 혼합하는 것도 금지시키고 있으며, PCB(polychlorinated biphenyls)를 함유한 양이 20 mg/kg 이하, total halogens의 총합 유량(總含有量)도 2 g/kg 이하로 규정하고 있다. 한편 우리나라도 환경보전법과 관련하여 각종 폐유헌유 중 자동차용 engine oil과 gear oil에 한하여 1990년 6월 이래 배출자의 의무, 폐유의 회수, 처리업자의 시설, 장비, 기술능력 및 정제연료유(재생유)의 품질 등을 폐기물관리법 및 자원재활용에 관한 법률[17]로 규제하고 있다. 따라서 법률로 규제하고 있는 정제연료유의 품질수준을 살펴보면 다음 표 8에 나타난 바와 같다.

3-2-2. Waste oil의 재생기술

최근에 이르러 폐유헌유의 처리문제는 세계적으로 환경보전에 더욱 치중하고 있는 추세이다. 이에 병행하여 자원 재활용이라는 기술에 있어서도 차원높은 검토가 필요하므로

- 처리비용이 저렴하여야 하며
- 원료폐유의 품질변동에 따른 유연성이 갖추어져 있어야 하며
- Recycle process에서의 제 2차 공해물질을 발생시키지 말아야 할 것이며
- 최종적으로 재생되는 recycle 물질의 부가

표 8. 폐유헌유 처리유의 품질기준값[8]

항 목	품질기준
잔류탄소(Wt%)	8.0 이하
수분 및 침전물(Vol%)	1.0 이하
회분(Wt%)	1.5 이하
황분(Wt%)	1.0 이하
금속분(ppm)	
Cd 및 그 화합물	2 이하
Pb 및 그 화합물	100 이하
Cr 및 그 화합물	10 이하
As 및 그 화합물	5 이하

가치성도 빼놓을 수 없는 과제인 것이다.

따라서 waste oil recycle의 최종제품으로 환원되는 물질의 치중은 energy 합리화로 경질유의 이용에 주안점을 두고 있는바 우리나라를 비롯한 선진국들이 개발한 폐유헌유로부터 각종 fuel oil 제조 process에 관하여 살펴보면 다음 표 9와 같다.

(1) 이온정제 공정

정제연료유 제조기술에 재생업체들이 Acid/Clay공법을 채택함에 따라 이로부터 발생하는 제 2차 황산 sludge가 대기를 비롯한 수질, 토양 등의 오염을 직접적으로 가중시키고 있어 이러한 직접 환경영향권을 방지하기 위한 수단으로 개발된 기술이 바로 이온정제 공정법이다.

따라서 이온정제 공정법을 고찰하면 고분자 응집제를 비롯한 수산이나 인산염 약 2~5%를 폐유헌유에 첨가하여 반응조에서 온도를 약 80℃로 가열, 교반을 일정시간(40~60분) 유지시켜 생성된 반응물을 decanter라고 하는 centrifugal로 하여금 비중차이에 의하여 금속염 고형 물질들을 sludge로 분리제거하는 단순공정이다. 그러나 문제점으로 지적되고 있는 것은 이온정제공정으로 부터 배출되는 제 2차 중금속 sludge 소각처리비용의 과대지출이 처리업자들의 고충을 가중시키고 있으며, 한편 user의 경우도 그간 가열로나 boiler용 저유황중유 대체유로 사용한 결과 field에서 경험한 data에 의하면 정제연료유가 저유황 중유에 비하여 연소시 dust농도가 다량배출되는가 하면, burner분사 nozzle의 막힘 등으로 말미암아 열설비의 번거로운 maintenance가 발생하는 등 많은 trouble들이 발생되고

표 9. Waste oil로부터 fuel oil의 제조 process

Process명	전 처리	본 처리	후 처리	제품명	비 고
이온정제	*고분자 응집자 첨가 *반응, 가열	Decanter	*금속염 형성물질 *Sludge제거	중유 대체유	한국
M-003	탈수	1st thermal cracking, 2nd thermal cracking	*Solid ash grain (working conveyer) *Toxin gas (elimination system)	*Gasoline *Gas oil *Burner oil *Heavy oil	Quantum Energie (독일)
SX-400	탈수	1st thermal cracking, Centrifuge	*Ash cake(semi batch) *Toxin gas (flare stack)	Heavy oil	Utopia Fabricating Ltd.(캐나다)
SX-300	-	2nd thermal cracking, Centrifuge	*Toxin gas (flare stack)	*Gasoline *Gas oil	
Enviro Economic TM system	탈수	Thermal cracking, 증류	*무공해 sludge배출 *Toxin gas (thermal oxidizer)	*Gasoline *Diesel *Heavy oil	Green Oasis Environmental Inc.(미국)
WOR-K&K	탈수	Thermal cracking, 탈취, 분별증류	*Toxin gas(flare stack) *Solid ash cake	*Gas oil *Burner oil *Heavy oil	Korea Tribo R*D.(한국)

있어 자원재활용 정제 연료유의 사용 기피현상이 현재 점차 증가되고 있는 추세이다.[18] 이에 이온정제 처리공정을 분석하건대 자동차용 윤활유 제조시 첨가되는 첨가제가 사용중 금속과의 화학적 반응으로부터 기인되는 회분 등의 제거가 미흡하고 한계적이라고 추정되고 있다.

(2) Thermal cracking process

단위공정 system에서 환경유해물질을 완전하게 제거함은 물론 performance에서도 waste oil을 energy로 재순환함에 부가 가치성이 높은 공정으로 이러한 공법은 이미 수년전에 구주(歐洲)나 미주(美洲)지역에서 개발되어 상업화되고 있다.[19,20]

이의 공정은 폐윤활유 중에 포함되어 있는 각종 환경유해 물질들을 고온처리로 solid ash grain이나 cake상으로 종말처리시키고, 열분해되어진 유분(溜分)은 재생 gas oil로 recycle됨에 따라 용도로서는 주로 full injection system type의 diesel engine fuel oil로 사용되고 있다. 따라서 이러한 engine은 화물자동차, 건설관련 장비, tractor, 산업중장비, 기관차, static diesel engine, 전력관련 장비로 사용되며, 소위 재생

gas oil의 품질특성을 검토하여 보면 일반적으로 virgin gas oil의 경우 화학적 조성은 포화 파라핀 지방족 탄화수소로 구성되어 있으나, 재생 gas oil의 경우는 포화 및 불포화 파라핀 지방족계 탄화수소로 구성되어 cetane number가 높을 뿐만 아니라 그 밖에 자동차 배기 일산화탄소 및 질소화합물의 농도값도 우수한 것으로 알려지고 있다.[19,20] 한편 첨언하면 우리나라의 경우도 90년이래 명지엔지니어링과 Korea Tribo R & D가 공동으로 독자적 연구개발에 성공하여 특허출원 중에 있는 것으로 알려지고 있다.[21]

한편 표 9에서 보는 바와 같이 thermal cracking process의 특성은 process 소유권자의 장치 개발에 따라 다소 차이는 있지만, 근본적인 바탕은 열분해 기술에 근간을 이루고 있기 때문에 생략하기로 하고 본 기고에서는 현재 국내에서 가동 중에 있는 Canada Utopia Fabricating Ltd의 SX-400 시리즈에 대한 공정에 대하여 고찰을 하여 보기로 하겠다. 이의 공정은 그림 2에 나타난 바와 같으며 특징으로서는 Semi-continuous type으로 cracking pot와 heat excha-

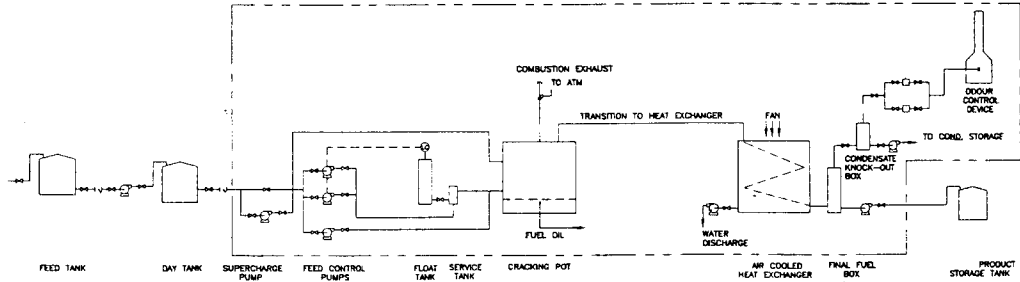


그림 2. Waste oil의 cracking 공정도.

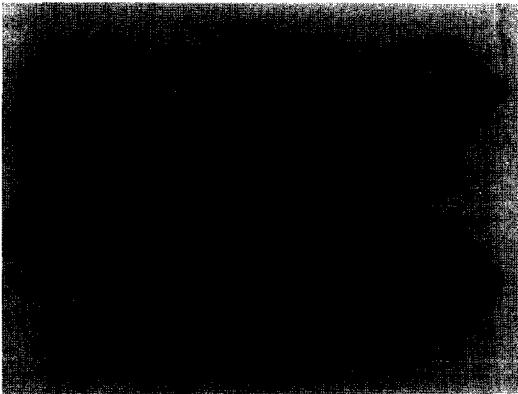


그림 3. Solid ash cake의 외관.

nger 그리고 waste oil을 thermal cracking 시 킴에 따라 발생하는 non-condensable한 toxic gas를 제거시키기 위한 flare stack의 대입과 상압하(常壓下) 열분해시 미분화 탄화수소의 비 산화합물(飛散化合物)의 처리를 비롯하여 finished process로 폐유 중에 포함되어 있는 회분 및 기타 금속성분을 고형화(固形化)시키기 위한 backing 과정으로, pot의 온도를 약 700°C 로 4~5시간 유지시켜 최종 폐유에 함유된 각종 환경 유해물질들 그림 3에 예시한 바와 같은 무공해 solid ash cake으로 마감하게 된다. 이러한 제 반공정을 거쳐 recycle되는 재생연료유의 품질 성상을 이온정제 처리 공정유(정제연료유)와 비교 검토하여 보면 표 10에 나타낸 바와 같다. 또한 마감제 solid ash cake의 환경유해물질 분석값을 살펴보면 표 11에 나타낸 바와 같이 무공해 물질로서 미주나 구주지역의 경우 그 용도면에서 호안매립재를 비롯한 정원 악세사리,

표 10. 재생 연료유의 분석값 비교

시험항목	공정별 분석값	
	이온정제	열분해
비중(15/4°C)	0.8746	0.7490
색(ASTM)	Dark	D.6
인화점(COC°C)	160	60
유동점(°C)	-20	-20
점도(40°C, cSt)	27.3	6.5
발열량(Cal/g)	10,837	10,870
회분(Wt%)	0.85	0.01
유황분(Wt%)	0.61	0.28
잔류탄소(Wt%)	1.41	0.01
중금속 Cd	0.28	미검출
(ppm) Pb	30.83	미검출
Cr	0.1	미검출
As	미검출	미검출

표 11. Solid ash cake의 시험분석값

시험항목	단 위	결 과	시험방법
Cu	ml/l	검출무	폐기물
Pb	ml/l	검출무	공 정
Cd	ml/l	검출무	시험법
Cr	ml/l	검출무	
As	ml/l	검출무	
Hg	ml/l	검출무	
Ash	Percent	5.2	

도로포장 관련 봉합재(封合材)의 filler 등으로 사용되고 있다.[19,20]

4. 맺는말

원유(crude oil) 가운데 유허유 성분이 되는 물질의 수율은 개략 10~15%에 불과하지만, 폐 유허유 중 used oil 가운데는 유허성분이 60~85

%가 함유되어 있어 오랜 역사와 더불어 re-refined oil로 재정제시키는 기술개발이 세계적으로 활발하게 이루어져 왔다. 그러나 근년에 이르러서는 waste oil 자원합리화 recycle 기술방향이 세계적으로 gasoline을 비롯한 gas oil, burner oil 등 경질유(輕質油)에 치중하고 있는가 하면 methanol 연료유 합성제로서도 연구가 활발하다. 이는 종전의 recycle process에서 배출되던 제 2차 환경오염 물질의 무공해 처리는 물론, 부수적으로 생산되는 자원이므로 green시대가 요구하는 환경과 경제성 그리고 폐기물 가치평가를 일깨워주는 변화라고 생각된다. 그러나 우리의 경우 폐유의 자원 재활용 기술의 정보가 미흡하고 작은 일이나마 세계 무한 경쟁 뿐만이 아니라 UR 개방시대에 내국의 전문가 활용연구 개발 고취성이 시대적으로 뒤떨어지고 있지 않나 사료되는 바이다. 따라서 석유자원이 전무한 우리의 실정을 감안하여 볼 때 평범한 결론일지는 모르겠으나, 폐유의 무한자원 활용 기본방향이 현행 정제연료유 제조에만 국한될 것이 아니라, 경제성 재평가에 폐유의 응용기술 확대 범위도 지구환경과 국민보건 향상을 위해 환경정책상 선진적으로 제시되고 정착되어야 한다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. M. Fuchs & Lenhart: Preprint of Tribology 2000,

- Technische Akadenmie Esslingen 1(3) (1992).
2. 한국윤활유공업협회 자료(1994. 4).
3. T. Mangi: Erdoel und kohle, 42(10), p. 400 (1989).
4. Kirk-othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed. Ed. M. Grayson, Vol. 14, pp. 447-526, Johnh Wiley & Son, N. Y. (1983).
5. 鄭善謨: 潤滑工學, 東明社. (1984).
6. Siemon, D. M. *et al.*: Conservation & recycling, 3 (25) (1979).
7. 金柱桓: 한국의 Recycle산업에 있어서의 화학의 열할, 제 22회 한일기술사합동 Symposium 한국측자료 (1992. 10).
8. 환경처고시 제 90-12호 (1990. 6).
9. Ali, L. H. *et al.*: Environ Int., 2(2), p. 61 (1979).
10. Canadian Association of Re-refiners (1987).
11. 岩田元彦: 三稜石油技術資料, no. 65. p. 57 (1985).
12. D. W. Brinkman: Lubric. Eng., 43(5), p. 324 (1987).
13. D. W. Brinkman: Oil gas J., 89(33), p. 60 (1987).
14. 酒井忠二三: 廢棄物の處理, 再利用, 産業技術調査會, p. 445 (1977).
15. Ottawa ontario, National Research Council자료 (1991).
16. 독일정부자료: Waste Avoidance and Waste Management Act, Ordinance on Waste oils, 27 Oct (1987).
17. 대한민국 폐기물관리법 제 44조, 동 시행규칙 (1994. 3).
18. 한국마하석유공사 자료(1994. 6).
19. Canada Enviro-oil Research Ltd. 자료 (1992. 7).
20. Quantum Energi Ltd in Germany and Youth Tech Ltd in Korea 자료 (1994. 2).
21. 명지엔지니어링자료 (1990. 12).