

## 세라믹 정밀/한외여과 복합막을 이용한 폐윤활유 정제

김계태 · 현상훈\*  
연세대학교 세라믹공학과  
(1999년 3월 27일 접수)

### Reclamation of Waste Lubricating Oil Using Ceramic Micro/Ultrafiltration Composite Membranes

Gye-Tai Kim and Sang-Hoon Hyun\*

\*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea  
Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of  
Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

(Received March 27, 1999)

#### 초 록

세라믹 복합막의 타입 및 막분리 공정변수에 따른 폐윤활유의 투과특성 및 정제 효율성 등을 연구하였다.  $\text{TiO}_2$ (기공크기 0.015  $\mu\text{m}$ ) 복합막을 이용한 폐윤활유 정제공정에서 오일 투과율은 일정한 막간 압력(1.96 bar)에서 유속(0.22~0.9 m/s)과 온도(150~200°C)에 직선적으로 비례하였다. 농축 공정에서는 막의 종류에 관계없이 농축 지수가 높아짐에 따라 투과율 저하와 동시에 투과유내의 ash 함량도 감소 하였다. 농축지수 1~2 범위에서 총 투과유의 평균 ash 함량은 평균 기공크기가 0.8  $\mu\text{m}$  인 알루미나막(A6)과 알루미나를 담체로한 0.07  $\mu\text{m}$ 인 지르코니아 복합막(Z1/A6 및 Z1/A4(기공크기 0.23  $\mu\text{m}$ )/A7(기공크기 6  $\mu\text{m}$ ))에 있어서 각각 0.063 wt%, 0.045 wt% 그리고 0.08 wt% 정도 이었다. 알루미나(A6) 및 지르코니아 복합막(Z1/A6, Z1/A4/A7)에 의한 1차 투과유를 모두 혼합한 재생유(ash content 0.06 wt%)를 Z1/A6 지르코니아 복합막 또는  $\text{TiO}_2$ /Z1/A6 복합막으로 재정제하는 다단계 막분리 공정을 통하여 처리유의 ash 함량을 각각 0.006 wt% 및 0~0.003 wt%까지 낮출 수 있었으며, 처리유는 재생 연료유로뿐만 아니라 정제유로의 응용성도 기대할 수 있었다.

#### ABSTRACT

The permeation characteristics and reclamation efficiency of waste lubricating oil were studied as a function of the types of ceramic composite membranes and the membrane separation process variables. The oil permeability of the  $\text{TiO}_2$  composite membrane(pore size 0.015  $\mu\text{m}$ ) was directly proportional to the crossflow velocity(0.22~0.9 m/s) and temperature(150°C~200°C). In the batch concentration process, as the concentration factor increased, both the permeability and the ash content of the permeate decreased. The average ash contents of the total permeate through the A6 alumina membrane(average pore size 0.8  $\mu\text{m}$ ), Z1/A6 and Z1/A4(pore size 0.23  $\mu\text{m}$ )/A7(pore size 6  $\mu\text{m}$ ) zirconia composite membranes(average pore size 0.07  $\mu\text{m}$ ) were about 0.063 wt%, 0.045 wt% and 0.08 wt% in the region of 1~2 concentration factor, respectively. The ash content of the mixed permeate through the A6 alumina and zirconia composite membrane was about 0.06 wt% and it can be also reduced to 0.06 wt% in the Z1/A6 membrane and below 0.003 wt% in the  $\text{TiO}_2$ /Z1/A6 membrane. It was concluded that the treated oil obtained from the multi-step membrane separation process could be used as reclaimed lubricating oil as well as reclaimed fuel oil.

**Key words :** Ceramic composite membrane, Crossflow, Reclamation, Waste lubricating oil, Fuel oil

#### 1. 서 론

폐윤활유에는 60~80% 정도의 많은 윤활성분을 함유하고 있어서 정제시 윤활유의 회수율이 높을 것으로 기대되기 때문에 이들의 재생 및 재활용에 대한 연구는 오래 전부터 시도<sup>1~4)</sup>되어져 왔으며 현재도 많은 관심과 연구<sup>5~13)</sup>가 활발히 수행되고 있으나 아직도 수율 및 경제성 면에서 해결 해야 할 많은 문제점들이 있다.

폐윤활유 재활용에는 불순물의 제거 정도 및 처리공정에

따라 윤활유로 활용하는 방법과 연료유로 활용하는 방법이 있다. 윤활유로 활용하기 위한 폐윤활유 정제공정은 주로 감압증류,<sup>14)</sup> 용제 추출<sup>2)</sup> 및 수소화 처리<sup>15)</sup>등과 같은 공정을 이용한 엄격한 정제조건이 요구되는 반면에 연료화 정제 공정<sup>16)</sup>은 비교적 간단한 침강(settling), 원심분리(centrifugation) 및 여과(filtration)와 같은 물리적 처리공정에 의하여 연소시 발생하는 유해물질을 사전에 제거하는 방법을 사용하고 있다. 현재 폐윤활유의 재활용은 경제성과 실용화 면에서 정제를 통한 연료유로의 활용이라고 할 수 있다. 폐윤

활유를 정제하여 연료유로 사용할 때 가장 문제시되는 점은 정제 연료유내에 함유되어 있는 ash 성분이다. 윤활유의 기능향상을 위하여 첨가된 점도지수 향상제, 청정 분산제, 산화 방지제 및 녹 방지제와 같은 첨가제, 오염에 의한 불순물 및 마모에 의한 금속 성분들이 정제과정에서 완전히 제거되지 않으면 연소시에 ash 성분으로 존재하게 되고 결국 열설비의 손상이나 환경오염과 같은 문제들이 발생하게 된다.

폐윤활유로부터 연료 정제유를 생산하는 국내 업체들은 대부분 이온정제법 또는 열분해 방법을 사용하고 있다. 폐윤활유 내에는 대략 0.6~1.0 wt% 정도의 ash 를 함유하고 있는데 이온 정제법에 의한 연료 정제유의 경우 ash 함유량이 0.61~0.85 wt% 정도로서<sup>5,11)</sup> 상당량의 불순물이 잔존하고 있는 저급 연료유라고 할 수 있다. 또한 열분해 공정은 정제유의 ash 함유량이 0.01 wt% 정도로 매우 낮으나 700 °C 정도의 높은 열에너지를 필요로 하며 장치의 보수관리가 용이하지 않은 단점을 갖고 있다.<sup>5,9-11)</sup> 현재 일부 실용화되고 있는 폐윤활유 정제공정은 장치 설비비가 높고 에너지 소비량이 많기 때문에 경제성이 낮을 뿐만 아니라 공정 상에서 부산물로 생성되는 산성슬러지의 처리와 이에 관련된 2차적인 환경오염등이 문제시 되고 있다. 따라서 산업규모가 팽창함에 따라 날로 증가하는 폐윤활유의 처리 및 재활용을 위한 효율적이고 환경 친화적인 폐윤활유 정제 기술 개발에 많은 연구가 이루어져 왔으나 그 중에서도 막분리 공정이 증류, 추출 및 흡착에 의한 분리공정에 비해 경제적이며 효율적인 공정으로 평가되어지고 있다. 특히 세라믹 막은 폐윤활유의 막분리 공정에서 발생하기 쉬운 fouling 현상을 방지하기 위한 고압 역세척 및 다양한 세척방법으로 재생사용이 가능하기 때문에 장시간 사용할 수 있어서 경제적인 측면에서도 가장 적합하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 합성 복합막을 이용한 자동차용 폐윤활유 정제 시스템 개발을 위한 기초연구로서 복합막의 타입 및 막분리 공정 변수에 따른 재생 연료유내의 ash 성분함량 및 투과특성 분석을 통하여 합성막의 폐윤활유 정제 효율성 및 실용성을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 폐윤활유 정제용 막

폐윤활유 정제용 세라믹 막으로는 본 연구의 전편<sup>19)</sup>에 발표한 바 있는 평균기공크기가 0.015  $\mu\text{m}$ 인  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{A6}$ , 0.07  $\mu\text{m}$ 인  $\text{ZrO}_2/\text{A6}$ 와  $\text{ZrO}_2/\text{A4}/\text{A7}$  복합막 그리고 0.8  $\mu\text{m}$ 인 A6 담체 및 6  $\mu\text{m}$ 인 A7 담체(Dongsu Co., Korea)가 사용되었다. 기공크기 분석은  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{A6}$  복합막의 경우는 분획분자량 측정방법<sup>19)</sup>을 이용하였으며  $\text{ZrO}_2/\text{A6}$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{A4}/\text{A7}$ , A6 담체 및 A7 담체의 경우는 bubble point method 와 수은압입법을 이용하여 측정<sup>20)</sup>하였다.  $\text{ZrO}_2/\text{A4}/\text{A7}$  복합막은 A7 알루미늄 막을 기본 담체로하여 역침지-인상법<sup>20)</sup>으로 A4

알루미나(입자크기 1.5  $\mu\text{m}$ ) 중간층(두께 35  $\mu\text{m}$ )을 형성시킨 복층막 위에 6  $\mu\text{m}$  두께로 Z1 지르코니아 슬러리를 코팅하여 합성 되었으며 이때의 순수 투과율은 약 3,000  $\text{l}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ 이었다. 막의 길이는 모두 20 cm이며, A6 담체 및 이를 사용하여 합성한 복합막의 경우는 내경이 7.0~8.4 mm, 두께 0.6~0.8 mm이고, A7을 담체로 하여 합성한 복합막의 경우는 외경이 8.7 mm, 두께가 1.3 mm이었다.

### 2.2. 폐윤활유 정제

#### 2.2.1. 폐윤활유

폐윤활유 정제 공정이 실제 산업에 적용될 때에는 서로 다른 윤활등급을 갖는 각종 폐윤활유가 혼합된 것이 사용될 것이므로 본 실험의 막분리용 폐윤활유는 자동차 간이 정비소로부터 여러 종류의 윤활유가 혼합되어 있는 것을 구입하여 사용하였는데 이들 폐윤활유(ash content 0.7 wt%, 40 °C 동점도 66.8 cSt, 100°C 동점도 10.5 cSt)는 주로 엔진 오일 및 미션오일로 구성되어 있다. 실험에 사용할 폐윤활유는 원유공급탱크 (용량 2 l)에 주입하기전에 20 l의 통속에 넣고 흔들어 주어 불순물이 균일하게 섞이도록 하였다. 폐윤활유, 정제유 및 잔사유내의 금속성분 (calcium, magnesium, chromium, cadmium, arsenic etc)분석은 ICP (Perkin/Elmer2380AAS, USA)에 의하였으며, 전산가 및 전알칼리가 측정은 KSM 2004-90, ash 함량은 KSM 2044-90, 황분은 KSM 2027-92, 잔류탄소분은 ASTM D 4530, 동점도 및 점도지수는 KSM 2014-90 에 의하여 분석하였다.

#### 2.2.2. 일정농도에서의 투과

폐윤활유 정제용 막분리 실험장치는 Fig. 1의 crossflow 여과장치를 사용하였으며 막을 모듈에 장착시 연결부위는 viton™ O-ring 을 사용하여 봉합하였다.

폐윤활유 정제 공정시 막의 재질, 기공크기 및 시간에 따른 투과량의 안정성과 온도 및 유속에 따른 투과량 변화를 평가하기 위하여 원액 공급탱크내의 폐윤활유 농도를 일정하게 유지한 상태에서 막분리 작업을 수행하였다. 즉 원료 공급탱크로부터 공급된 폐윤활유가 막 모듈을 지나갈 때 막을 통과하여 나온 투과유와 막을 통과하지 않은 잔사유를

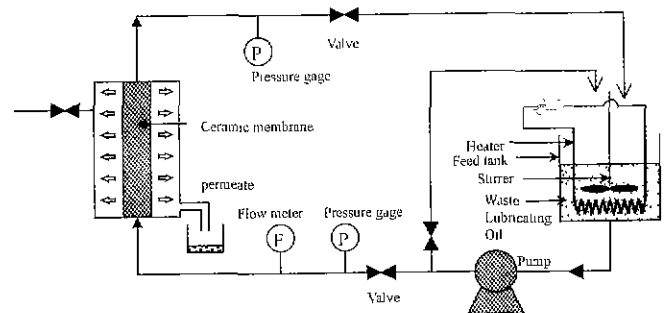


Fig. 1. Diagram of the crossflow filtration apparatus for reclamation of waste lubricating oil.

다시 원료 공급탱크로 회수함으로써 원액 공급탱크내의 폐윤활유 조성을 일정한 상태로 유지하여 폐윤활유의 온도가 150~200°C 범위, 유속은 0.22~0.9 m/s 범위 그리고 막간 압력차는 1.96 bar의 운전조건에서 막분리 공정을 실시하였다. 또한 유속 및 온도의 공정변수에 따른 투과량 측정시에는 동일한 막을 지속적으로 사용하였다. 사용한 막은 kerosene 을 매일 교체하면서 4일동안 담근 후 질소로 kerosene 을 세척하여 재생 사용하여 투과율 변화를 살펴보았다.

2.2.3. 농축공정

폐윤활유 정제시에 막을 투과한 정제유를 원액공급 탱크로 재순환시키지 않음으로써 원액탱크내의 불순물 농도 증가에 따른 투과량 변화를 관찰하기 위하여 농축공정이 수행되었다. 농축공정은 작업온도 150°C, 막내 유속 0.9 m/s 그리고 막간 압력 1.96 bar에서 수행되었으며 작업 시간 및 농축지수(concentration factor)에 따른 투과량과 투과유의 ash 함량을 측정하였다. Ash는 마모에 의한 금속뿐만 아니라 윤활 첨가제도 포함되어 있으므로 원소분석을 실시하기 전에 폐윤활유 및 정제유의 ash 함량 측정을 통하여 대략적인 분리효율을 판별할 수 있다. 농축공정을 통한 막분리 작업후 탱크 및 배관 파이프내에 남아 있는 잔사유를 완전히 제거하기 위하여 새로운 폐윤활유 원액을 사용하여 시스템 내부를 세척하였다. 또한 막분리 작업전의 폐윤활유 원액과 막분리 작업 후 투과유 및 잔사유에 대한 성분분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폐윤활유

윤활유는 사용함에 따라 내부변화와 외부요인에 의하여 열화가 일어나며, Table 1은 열화된 폐윤활유의 성분분석 결과이다. 잔류탄소는 윤활유를 공기가 불충분한 상태에서 연소시킬 때, 잔류하는 탄소분을 의미하며 신유의 경우는 0.2

Table 1. Component Analysis of Waste Lubricating Oil

Property/Constituent		Waste lubricating oil
Viscosity (cSt)	40°C	66.79
	100°C	10.5
Viscosity index		145
Carbon residue		1.4685
Sulfur (wt%)		0.423
TBN (Total Base Number)		4.85
Ash (wt%)		0.7226
Metal (ppm)	Mg	296.86
	Ca	847.77
	P	690.74
	Zn	776.07

wt% 정도로서 윤활유가 열화함에 따라서 이 값은 증가하게 되는데 본 폐윤활유의 잔류탄소는 1.46 wt% 정도로서 열화가 상당히 진행된 것임을 보여주고 있다. 폐윤활유는 검은색을 띠고 있으며, 휘발성 유기용매의 냄새가 나는 것이 특징이다. 반면에 폐윤활유를 정제연료유로 활용함에 있어서 가장 큰 문제로 대두되고 있는 것은 윤활유내에 함유되어 있는 각종 첨가제 및 금속 성분이다. Table 1에서 보는 바와 같이 폐윤활유내의 ash 함량은 0.72 wt% 정도로서 재생연료유의 ash 함량에 대한 법적 기준인 0.5 wt% 이하로 낮추어야 한다.

3.2. 일정농도에서의 투과특성

3.2.1 막의 종류 및 기공크기에 따른 오일 투과율

막분리를 이용한 폐윤활유 정제 공정시 일정한 운전조건(온도 150°C, 막간 압력차 1.96 bar 및 유속 0.9 m/s)하에서 막의 재질 및 기공크기에 따른 오일 투과량에 대한 실험 결과가 Fig. 2에 주어져 있다.

평균기공크기가 0.8 μm인 알루미늄 담체(A6), 0.07 μm인 지르코니아 복합막(Z1/A6 및 Z1/A4/A7)과 0.015 μm인 티타니아 복합막(TiO<sub>2</sub>/Z1/A6)의 오일 투과량은 각각 5 l/m<sup>2</sup>·h, 3.5 l/m<sup>2</sup>·h, 7.4 l/m<sup>2</sup>·h와 0.77 l/m<sup>2</sup>·h였으며 운전시간(4시간이내)에 따른 투과량의 변화가 거의 없었다. 반면에 기공 크기가 6 μm 정도인 알루미늄 담체 (A7) 로만 막분리 작업을 실시하였을 경우에는 초기의 오일 투과량이 1800 l/m<sup>2</sup>·h 정도에서 시간이 경과함에 따라 급속히 투과량이 감소하여 약 30분에서 1 시간 정도 경과후에는 10 l/m<sup>2</sup>·h 정도였다. 이러한 감소 경향은 Hyun 등이 발표한 논문<sup>20)</sup>의 oil-in-water 타입 에멀전의 막분리 작업시 시간에

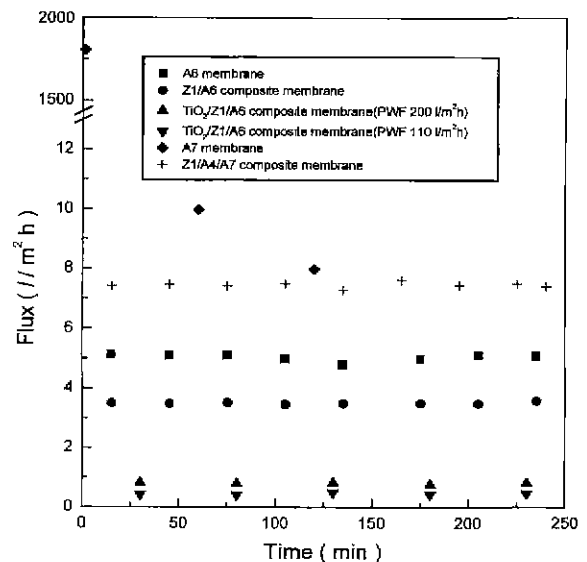


Fig. 2. Permeate flux vs. operating time for various membranes (temperature 150°C, crossflow velocity 0.9 m/s, transmembrane pressure 1.96 bar).

다른 투과율 감소와 비슷한 경향을 보이고 있다. 폐윤활유 내에는 선형 및 파편등과 같은 다양한 종류의 불순물이 존재하는데, 가장 입자가 큰 것은 주로 마모에 의한 금속입자로 크기는 수  $\mu\text{m}$ 에서 수백  $\mu\text{m}$  정도이다.<sup>21)</sup> 따라서 알루미늄나 담체(A7)를 이용한 폐윤활유 정제시 폐윤활유내의 불순물 입자크기와 막의 기공크기가 서로 비슷한 정도가 높아서 기공크기가 비교적 작은 막(0.015~0.8  $\mu\text{m}$ )에 비하여 pore plugging 등과 같은 fouling 이 보다 쉽게 발생하는데 원인이 있는 것으로 보여진다.

Fig. 3은 폐윤활유의 막분리 공정시 기공크기 범위가 0.015~0.8  $\mu\text{m}$ 인 막(A6, Z1/A6,  $\text{TiO}_2/\text{Z1/A6}$ )에 대한 오일 투과량과 막 자체가 갖고 있는 순수 투과율과의 관계를 보여주고 있다. 순수 투과율이 200  $\text{l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$  이하인 막은  $\text{TiO}_2/\text{Z1/A6}$  복합막, 1,200  $\text{l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$  인 막은 Z1/A6, 1,800  $\text{l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$  인 막은 A6 알루미늄나 막 그리고 3,000  $\text{l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$  인 막은 Z1/Z4/A7 복합막이다. 순수 투과율이 200  $\text{l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$  이하인 복합막에서는 오일 투과율과 순수 투과율이 서로 직선적 비례관계에 있으나 순수 투과율이 200  $\text{l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$  이상이 되면 오일 투과율은 순수 투과 증가율보다 낮아지게 된다. 이는 Fig. 2에서 보는 바와같이 본 실험범위내에서는 시간에 따른 오일 투과량이 일정하여 막의 fouling 현상이 관찰되지는 않았지만 기공크기가 클수록 폐윤활유내 불순물이 막에 흡착, 침적 및 fouling 되는 정도가 더 심하기 때문이다.

오염된 지르코니아 막은 kerosene으로 4일동안 세척후  $\text{N}_2$  가스를 막에 투과하여 건조한 다음 재생사용되었으며 사용하기 전과 비교하여 투과율의 차이는 거의 관찰되지 않았다.

### 3.2.2. 유속에 따른 오일 투과율

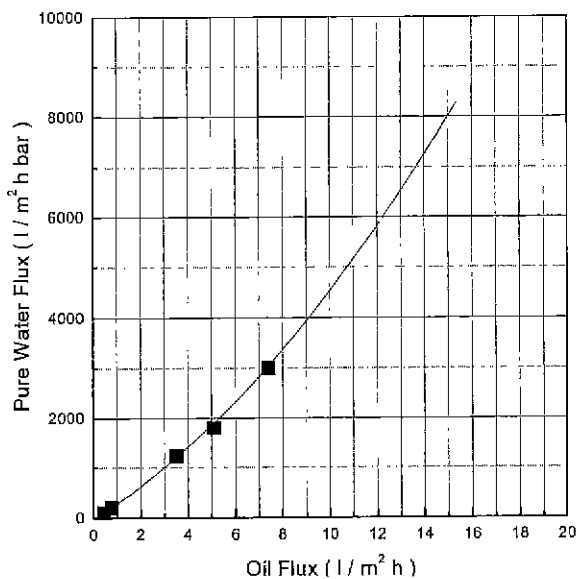


Fig. 3. Relation between pure water and oil fluxes (oil flux : temperature 150°C, crossflow velocity 0.9 m/s, transmembrane pressure 1.96 bar).

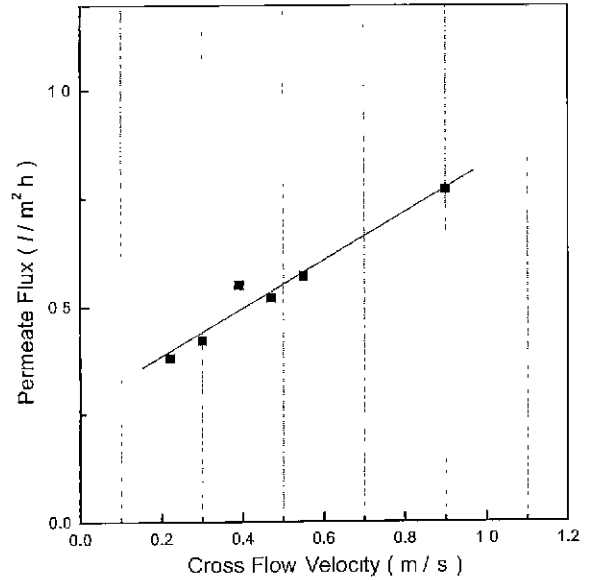


Fig. 4. Variation of the permeate flux with the crossflow velocity through the  $\text{TiO}_2/\text{Z1/A6}$  composite membrane (operation temperature 150°C, transmembrane pressure 1.96 bar).

Fig. 4는 실험장치 범위 내에서 최적의 유속조건을 결정하기 위하여 티타니아 복합막( $\text{TiO}_2/\text{Z1/A6}$ )을 이용하여 150°C의 온도, 1.96 bar의 막간 압력에서 유속에 따른 투과율 변화를 조사하였다.

막내에서의 유체 유속이 0.22 m/s 에서 0.9 m/s 까지 증가함에 따라 막을 통한 정제유의 투과량은 0.38  $\text{l/m}^2 \cdot \text{h}$ 에서 0.77  $\text{l/m}^2 \cdot \text{h}$ 로 증가하였으며, 유속에 비례하여 증가함을 알 수 있었다. 본 실험의 결과로는 일정한 조업조건하에서는 0.9 m/s의 조건이 최적의 투과율을 얻을 수 있는 유속이었다. 그러나 일반적으로 막분리 공정시 유속은 1~8 m/s 범위내에서 실시되고 있으며 본 실험 결과도 유속에 따라 투과량이 계속하여 증가하는 경향을 보이고 있으므로 차후에 보다 더 명확한 조건을 확립하기 위해서는 장치를 보완하여 보다 높은 유속에 대한 막 투과율 변화 실험을 계속 수행해야 할 것이다.

### 3.2.3. 온도에 따른 오일 투과율

폐윤활유의 점도는 온도가 올라감에 따라 낮아지며 동일한 조업조건하에서는 점도가 낮아질수록 막을 통한 유체의 투과율은 증가한다.

Fig. 5는  $\text{TiO}_2/\text{Z1/A6}$  복합막을 이용하여 막내 유속이 0.3 m/s 이고 막간 압력이 1.96 bar의 운전조건에서 약 25°C의 간격으로 온도 상승에 따른 투과량 변화를 보여주고 있다. 투과량은 조업 온도가 150°C에서 약 0.4  $\text{l/m}^2 \cdot \text{h}$ , 175°C에서는 0.98  $\text{l/m}^2 \cdot \text{h}$ , 196°C에서는 1.35  $\text{l/m}^2 \cdot \text{h}$ 로 거의 온도가 상승함에 따라 투과율도 증가하는 경향을 보이고 있으며 이 온도범위에서 약 3배 이상의 투과율 향상을 나타내고 있다. 이는 온도가 올라감에 따라 폐윤활유의 점도가 낮아지

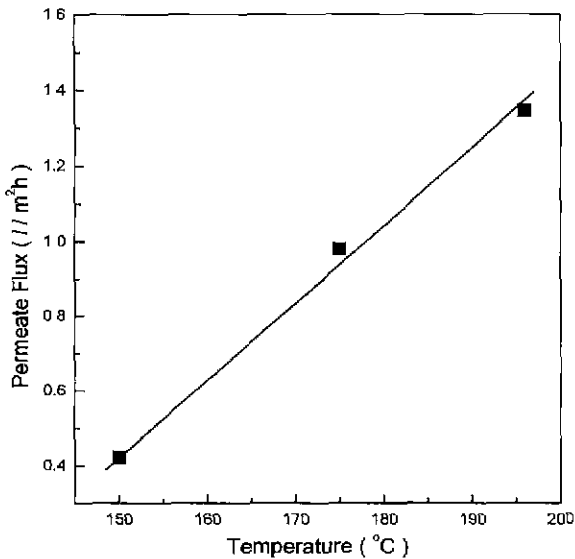


Fig. 5. Variation of the permeate flux with the operating temperature through the TiO<sub>2</sub>/Z1/A6 composite membrane (crossflow velocity 0.3 m/s, transmembrane pressure 1.96 bar).

기 때문에 동일한 조업조건하(일정한 막간 압력 및 유속)에서 유체의 투과율이 증가한다고 할 수 있다. 그러나 윤활유의 점도는 온도에 따라 직선적으로 비례하지 않을<sup>21)</sup> 뿐만 아니라 본 실험에서의 운전 온도 범위도 150~200°C 정도로 비교적 좁기 때문에 차후에 온도범위를 넓혀 실험함으로써 운전온도와 투과량과의 명확한 관계식을 얻을 수 있을 것이다.

3.3. 농축지수에 따른 투과율 및 정제유의 ash 함량

Fig. 6~8은 운전온도 150°C, 막내 유속 0.9 m/s 그리고 막간 압력 1.96 bar의 조건에서 막의 종류별로 농축지수 (concentration factor)에 따른 투과율 및 정제유내의 ash 함량 변화를 보여주고 있다. 여기서의 농축지수는 초기 원액 공급탱크에 주입된 폐윤활유의 양과 막분리작업시 원액공급 탱크내에 남아있는 폐윤활유의 비로 정의한다. 그러나 탱크내의 폐윤활유의 양을 정확하게 측정하기가 곤란하므로 초기에 탱크에 주입된 폐윤활유의 양에서 막을 통한 투과유의 양을 빼주어 탱크에 남아있는 양으로 계산하기로 한다.

Fig. 6은 기공크기가 0.8 μm인 알루미늄 막(A6)에 대한 실험결과이다. 농축지수가 높아짐에 따라 초기 투과량은 약 5 l/m²·h 정도에서 농축지수 2 정도에서는 3 l/m²·h 정도로 감소하였다. 또한 투과유내에 함유되어 있는 ash 함량도 마찬가지로 감소하는 경향을 보이고 있을 뿐만 아니라 초기 투과유의 ash 함량 0.23 wt%에 비하여 농축지수 2에서의 ash 함량은 0.018 wt%인 1/10 이하로 낮아졌다. 이러한 원인으로는 농축공정이 진행됨에 따라 탱크내의 폐윤활유 불순물 농도가 높아져 막의 표면에 fouling이 훨씬 심해지면

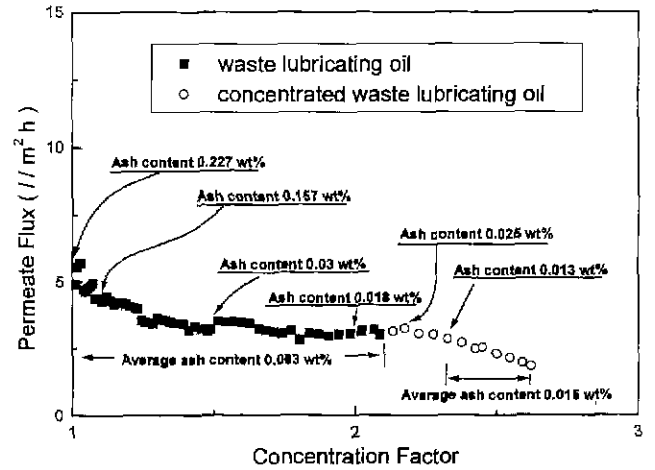


Fig. 6. Reduction of ash contents via membrane(A6) separation (temperature 150°C, crossflow velocity 0.9 m/s, transmembrane pressure 1.96 bar).

서 투과량은 감소 시키고 분리 효율은 증가시키는 것으로 설명될 수 있다. Fig. 6에서 open circle 은 농축지수 2.08 까지 막분리 공정을 수행한 다음 새로운 알루미늄 막(A6)으로 교체하여 실험한 결과이다. 막을 교체하였음에도 불구하고 초기의 투과량은 처음에 약간 증가하다가 감소하는 경향을 보이고 있으며 대체로 막을 교체하기전과 비교하여 투과량 및 분리효율은 거의 비슷한 경향을 보이고 있다. 즉 막 분리 작업시 폐윤활유의 농도(불순물의 농도)가 투과량에 미치는 영향이 매우 지배적이라고 할 수 있다. 마찬가지로 투과유의 ash 함량도 0.025 wt%로 약간 증가하다가 감소하는 경향을 보이고 있으며 농축지수가 2.3~2.6 정도에서는 투과유의 ash 함량이 0.015 wt%로 낮아졌음을 알 수 있다.

기공크기가 0.07 μm인 지르코니아 복합막(Z1/A6)에 대한 실험결과가 Fig. 7 에 주어져 있다. 농축지수가 높아짐에 따라 초기 투과량은 약 3.5 l/m²·h 정도에서 농축지수 2 정

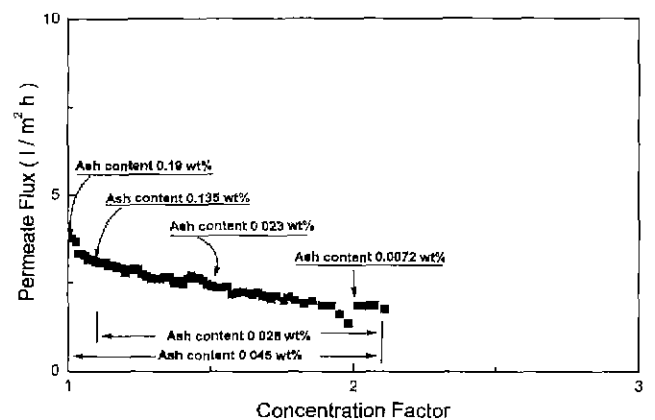


Fig. 7. Reduction of ash contents via membrane(Z1/A6) separation (temperature 150°C, crossflow velocity 0.9 m/s, transmembrane pressure 1.96 bar).

도에서는 1.8 l/m<sup>2</sup>·h까지 감소하였다. 마찬가지로 투과유내에 함유되어 있는 ash 함량도 농축지수가 높아짐에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. 지르코니아 복합막(Z1/A6)에서 초기 투과유의 ash 함량은 0.19 wt%로서 A6 알루미늄 막에 비하여 낮음을 알 수 있다. 농축지수 2에서의 ash 함량(KSM 2044-90)은 0.0072 wt%로 A6 알루미늄 막의 0.018 wt%에 비하여 훨씬 낮은 값을 얻었으며 농축지수 1~2 범위의 총 투과유의 ash 함량도 0.045 wt%로 알루미늄 막의 0.063 wt%에 비하여 상당히 낮은 값이었다.

3층 지르코니아 복합막(Z1/A4/A7)에 대한 실험결과가 Fig. 8에 주어져 있는데, 초기 투과량은 약 7.4 l/m<sup>2</sup>·h로 알루미늄 막(A6)의 5 l/m<sup>2</sup>·h와 지르코니아 막(Z1/A6)의 3.5 l/m<sup>2</sup>·h에 비하여 매우 높은 값이었다. 반면에 초기 투과유의 ash 함량은 0.24 wt%로 A6 알루미늄 막과 비슷한 정도였는데 이는 담체의 거대 기공에 의한 코팅층의 불균일성에 기인되는 것으로 보인다.

Table 2는 A6 알루미늄 막, Z1/A6와 Z1/A4/A7 및 TiO<sub>2</sub>/Z1/A6 복합막의 초기 투과유의 ash 함량 및 투과량을 나타낸 결과이다.

막의 기공크기가 작아질수록 초기 투과유의 ash 함량도 작아지는 경향을 보이고 있으며, 이는 폐윤활유내의 불순물이 체가름 효과에 의하여 보다 효과적으로 분리되고 있음을 보여주고 있으나 Fig. 2에서 보듯이 TiO<sub>2</sub>/Z1/A6 복합막

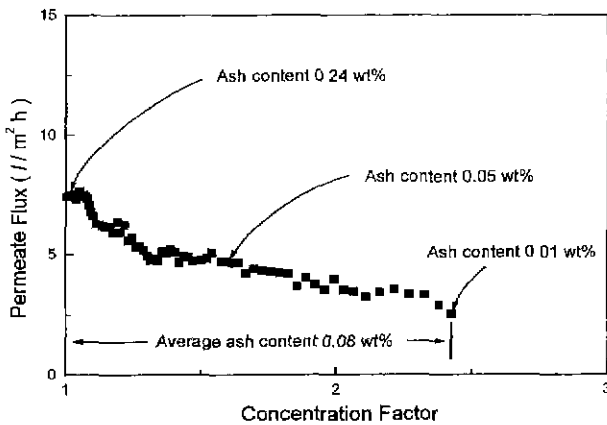


Fig. 8. Reduction of ash contents via membrane(Z1/A4/A7) separation (temperature 150°C, crossflow velocity 0.9 m/s, transmembrane pressure 1.96 bar).

Table 2. Analysis of the Ash Content in Initial Permeates

Membrane type	Ash content (wt%)	Permeate flux(l/m <sup>2</sup> ·h)
A6	0.227	5
A7	0.7	1800
Z1/A6	0.19	3.5
Z1/A4/A7	0.24	7.4
TiO <sub>2</sub> /Z1/A6	0.08	0.77

의 경우는 투과량이 낮기 때문에 정제연료유로 사용하기에는 경제성 면에서 부적합한 것으로 보여진다. 폐윤활유는 유기용매 냄새가 나는데 반하여 정제유는 유기용매의 냄새가 나지 않을 뿐만 아니라 벙커 C유와 비슷한 냄새를 갖고 있었다. 또한 농축 공정후 원액공급 탱크내에 남아있는 잔사유의 색상은 검은색이었으며 상온에서 겔과 같은 반고체 상태로서 이들의 처리 및 운반이 용이할 것으로 보여진다. 농축지수에 따른 투과율 및 ash 함량이 감소하는 경향은 알루미늄 막이나 지르코니아 복합막에 있어서 서로 비슷하였다. Z1/A4/A7 복합막에서 농축지수 1~2 범위의 투과유에 대한 평균 ash 함량은 0.08 wt% 로서 알루미늄 막(A6)이나 지르코니아 복합막(Z1/A6)에 비하여 높은 값이었으나 Table 3에 나타난 국내 폐윤활유에 대한 법적기준이 0.5 wt% 이므로 가장 응용성이 높다고 할 수 있다.

3.4. 다단계 막처리 효과

알루미늄(A6) 및 지르코니아(Z1/A6, Z1/A4/A7) 복합막에 의한 1차 투과유를 모두 혼합한 정제유를 Z1/A6 지르코니아 복합막 또는 TiO<sub>2</sub>/Z1/A6 복합막으로 재정제한 다단계 막분리 결과가 Table 4에 주어져 있다. 폐윤활유 원액 속에 함유되어 있는 296~850 ppm 범위의 Calcium, Magnesium, Phosphorous, zinc 와 같은 금속성분이 다단계 막분리를 통하여 0~18 ppm 정도가 까지 낮추어 졌으며, ash 함량도 2차 정제시 Z1/A6 복합막을 사용한 경우 약 0.06 wt%에서 0.006 wt%로 그리고 TiO<sub>2</sub>/Z1/A6 복합막의 경우는 0~0.003 wt% 까지 낮출 수 있었다.

4. 결 론

세라믹 복합막을 이용한 순환공정 시스템(circulation process) 내에서의 지동차용 폐윤활유 재생 실험 결과를 요약하면 다음과 같다.

Table 3. Quality Standard of Reclaimed Fuel Oil

	Other treatment method*	Thermal cracking
Carbon residue (wt%)	< 2	< 0.03
Water and precipitate (vol%)	< 0.5	< 0.02
Ash (wt%)	< 0.5	< 0.05
Sulfur (wt%)	< 1	< 0.3
Metal (ppm)	Cd	< 1
	Pb	< 30
	Cr	< 2
	As	< 2

\*other treatment method Chemical treatment and centrifugal separation, settling separation, filtering etc.

**Table 4.** Analysis of Reclaimed Lubricating Oils Treated by the Z1/A6 and TiO<sub>2</sub>/Z1/A6 Composite Membranes

Sample	Test item	First reclaimed oil	Second reclaimed oil	First retentate
	Viscosity (cSt)	40°C	66.92	66.86
100°C		6.021	6.02	
Carbon residue (wt%)		0.2025	0.1880	7.5317
Sulfur (wt%)		0.152	0.145	0.873
TBN		0	0	2.41
Ash		0.0629	0.0063, (0-0.003)*	2.5688
Metal (ppm)	Mg	12.068	0	968.05
	Ca	22.135	1.6429	2954.6
	P	124.05	17.310	2140
	Zn	85.967	0	2431.3

\*treated by TiO<sub>2</sub>/Z1/A6 composite membrane.

1. 공정 온도 150°C. 막내 유속 0.9 m/s, 막간 압력 1.96 bar와 폐윤활유의 농도를 일정하게 유지할 수 있는 운전조건하에서 평균기공크기가 0.8 μm인 알루미늄막 (A6), 0.07 μm인 지르코니아 복합막 (Z1/A6) 그리고 15 nm 인 티타니아 복합막 (TiO<sub>2</sub>/Z1/A6)을 통한 초기 투과유의 ash 함량은 각각 0.23 wt%, 0.19 wt% 그리고 0.08 wt%이었으며 투과량(flux)은 5 l/m<sup>2</sup>·h, 3.5 l/m<sup>2</sup>·h 와 0.77 l/m<sup>2</sup>·h 정도 이었다. 재생유의 투과량은 막의 종류에 관계없이 초기 운전시간에 따른 변화가 거의 없는 반면에 평균기공크기가 약 6 μm 정도이며 오일 재생효율이 거의 없는 알루미늄막(A7)의 경우에는 초기 오일 투과량이 1800 l/m<sup>2</sup>·h 정도 였으나 약 1 시간 정도 경과후에는 10 l/m<sup>2</sup>·h 정도 까지 감소하였으므로 기공이 큰 막에서 *fouling* 현상이 심함을 알 수 있었다.

2. 거대기공의 알루미늄을 기본담체로 한 복층담체에 지르코니아(기공크기 0.07 μm)를 코팅한 Z1/A4/A7 복합막의 투과량은 7.4 l/m<sup>2</sup>·h 정도로 가장 높은 값을 나타내었다.

3. 알루미늄(A6) 및 지르코니아(Z1/A6, Z1/A4/A7) 복합막에 의한 1차 투과유를 모두 혼합한 재생유(ash content 0.06 wt%, 40°C 동점도 66.9 cSt, 100°C 동점도 6.02 cSt)를 Z1/A6 지르코니아 복합막 또는 TiO<sub>2</sub>/Z1/A6 복합막으로 재정제하는 다단계 막분리 공정을 통하여 처리유의 ash 함량을 각각 0.006 wt% 및 0~0.003 wt% 까지 낮출 수 있었으며, 이는 재생 연료유로 뿐만 아니라 정제유(윤활유)로도 활용할 수 있을 정도이다. 폐윤활유를 정제한 재생연료유의 ash 함량에 대한 법적기준이 0.5 wt% 이하이므로 본 연구에서 합성한 모든 복합막이 분리효율면에서는 충분하나 실용적면에서 투과량이 Z1/A4/A6를 제외하고는 낮기 때문에 투과량 향상 방안에 대한 연구가 이루어져야 할 것이다.

REFERENCES

1. C. B. Johnson, "Process for Removing Contaminants from Waste Lubricating Oil by Chemical Treatment," US Patent 4,411,774 (1983).
2. L. C. Fletcher and R. H. O'blasny, "Solvent Extraction Process for Rerefining Used Lubricating Oil," *ibid.*, 4,399, 025 (1983).
3. R. E. Linnard and L. M. Henton, "Re-refine Waste Oil with PROP," *Hydrocarbon Processing*, 58(9), 148-154 (1979).
4. J. Bishop and D. Arlidge, "Evaporators : Use in Re-refining," *ibid.*, 58(7), 131-136 (1979).
5. 김주항, "폐윤활유의 Fuel Oil Recycle 기술," 석유와 윤활, 가을호, 9-21 (1996).
6. 배효광, 서정태, "초임계 유체에 의한 폐윤활유의 재활용에 관한 기초 연구," 화학공학, 34(1), 123-126 (1996).
7. B. S. Santos, "Process for Re-refining Used Oil," US Patent 5,514,272 (1996).
8. D. F. Montegari and O. Jacobi, "Method and Apparatus for Recycling Waste Lubrication Oil for Reuse as Fuel Oil," *ibid.*, 5,507,307 (1996).
9. 김주항, "Waste Oil과 Recycle의 동향," 윤활학회지, 10(3), 1-11 (1994).
10. 박상도, "폐윤활유 정제기술," *ibid.*, 10(2), 20-29 (1994).
11. 배재흠, "폐윤활유의 재활용," 화학공업과 기술, 12(1), 30-36 (1994).
12. 이득기, 박상도, 김성현, 이주엽, 이기형, 이광순, "연료유 회수를 위한 폐윤활유 막막 증발장치의 모델구성," 화학공학, 30(6), 681-691 (1992).
13. J. Charpin and P. Rigny, "Inorganic Membranes for Separative Techniques : from Uranium Isotope Separation to Non-Nuclear Fields," pp. 1-16 in Proceedings of the 1st International Conference on Inorganic Membranes (Montpellier, France, 1989).
14. L. M. M. Marnette, P. Hijau and A. S. Laghate, "Process for Re-refining Spent Lubeoils," US Patent 4,941,967 (1990).
15. J. Langhoff, A. Jankowsk and H. Weber, "Process for the Hydrogenations Reprocessing of Used Oils," *ibid.*, 5,045, 179 (1991).
16. R. J. Higgins, B. A. Bishop and R. L. Goldsmith, "Reclamation of Waste Lubricating Oil Using Ceramic Membranes," pp. 447-456 in Proceedings of the 3rd International Conference on Inorganic Membranes(Worcester, Massachusetts, USA, 1994), Ed. by Y. H. Ma.
17. J. Arod, B. Bartoli, P. Bergez, J. M. Biedermann, P. Camnade, J. M. Martinet, J. Maurin and J. Rossarie, "Process for the Treatment of a Hydrocarbon Charge by High Temperature Ultrafiltration," Canadian Patent 1,168,590 (1984).
18. P. Trambouze, J. Paul, F. Bergez and M. Claveau, "Process for Deasphalting a Hydrocarbon Oil," US Patent 4,816,140 (1989).
19. 김계태, 현상훈, "폐윤활유 재생용 TiO<sub>2</sub> 한외여과막의 제조 및 특성평가," 요업학회지, 36(3), 244-254 (1999).
20. S. H. Hyun and G. T. Kim, "Synthesis of Ceramic Microfiltration Membranes for Oil/Water Separation," Sep. Sci. Technol., 32(18), 2927-2943 (1997).
21. 임우조, "윤활공학." 형설출판사 (1996).