

〈一般研究課題〉 地域分散型の廃潤滑油再生システムの開発

助成研究者 名古屋大学 義家 亮



地域分散型の廃潤滑油再生システムの開発

義家 亮
(名古屋大学)

Development of Distributed Refinery Systems of Waste Lubricant Oil

Ryo Yoshiie
(Nagoya University)

Abstract :

Nowadays, 1.05 million liters of used lubricant oil are generated every year but only 6% are recycled as lubricant oil. The proposed method using solvent extraction and membrane separation has advantages that the process requires small energy and materials and that its residual products are only impurities remaining in the membrane rubber bag. In this work, continuous refinery system is built up and operated using two waste lubricant oil samples. Oil recovery ratio and refined oil quality in long dialysis are investigated. Measured oil properties are sulfur content, carbon residue, viscosity at 40 degC, carbon number distribution, water content. Continuous dialysis as long as 15hour was successfully operated. The quality of refined base oil was kept to be in good conditions during 15 hours.

1. はじめに

潤滑油は滑り合う個体間の摩擦・摩耗を減少させるために用いられる油系液体潤滑材の総称と定義され、その用途はガソリンエンジン用、船舶用エンジン用、金属加工油、機械油、電気絶縁油などと多岐にわたっている。2007年度推定量では国内での販売量は年間168万kLに達し、そのうち84万kLが廃潤滑油として発生している一方で、廃潤滑油の大部分は再生重油等燃料などと熱利用(サーマルリサイクル)されており、再生潤滑油(マテリアルリサイクル)としての割合は廃潤滑油全

体の約6%と非常に低い水準となっている¹⁾。近年においては化石資源の枯渇が懸念され、さらには新興国の経済成長による消費拡大にともない、原油資源価格が高騰している。それにより、廃棄物資源の有効利用が以前にまして重要な課題となっている。既存の廃潤滑油再生手法としては、硫酸・白土処理、蒸留処理などの手法があり、海外では大規模商業プラントが稼働しているが、酸性廃液や残渣の発生、消費エネルギーが大きいなどの欠点があり、国内ではほとんど普及していない。今後、廃潤滑油を有効利用し、循環型社会を形成するにあたって、環境負荷の少ない低コスト、少廃棄物、省資源である再生プロセスの開発が必要である。本研究で提案する膜分離溶媒抽出は、溶媒抽出の際に使用する有機溶媒の大半がプロセス内で循環するため省資源であり、残渣は廃油中の不純物成分のみであることから廃棄物を低減できる。本研究ではこの膜分離を伴う溶媒抽出において、廃油・溶媒を連続供給する連続処理装置の構築を行い、長時間の運転におけるプロセスの評価を行った。

2. 試料および実験方法

2.1 実験装置

膜分離溶媒抽出のフロー図を図1に示す。廃潤滑油中の基油成分がゴム膜を透過して有機溶媒に溶出する一方で、不純物は膜内に残留する。有機溶媒と基油の混合液を分留することで再生基油を得ることができる。この

フローを実現するために、本実験においては、図2に示すような連続再生装置を構築し運転を行った。抽出容器において、ゴム膜内から膜外へ基油成分が抽出され、溶媒に混ざり合う。この溶液を一定の速度で拔出し、分留することで連続的に再生基油を回収する。分留によって気化した溶媒は冷却器で冷却・液化され溶媒タンクに戻ることで、溶媒を循環させて使用する。2台のイワキ製ダイヤフラムポンプにより廃潤滑油および溶媒を抽出容器に供給するため、廃潤滑油、溶媒の一定供給による定常的な運転が可能である。抽出容器は耐溶媒性を考慮しステ

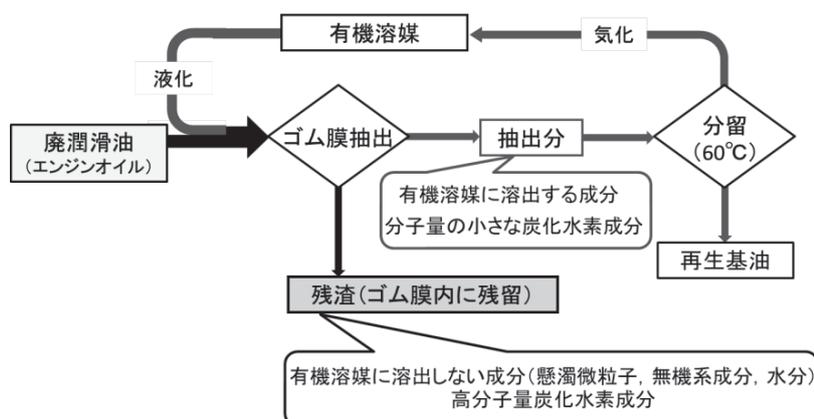


図1 膜分離溶媒抽出のフロー図

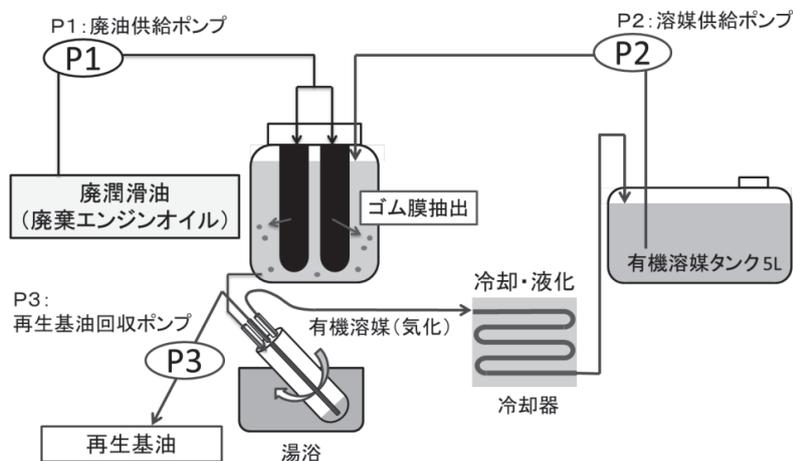


図2 実験装置図

ンレス製とした。また、容器底部には抽出溶液の排出口が設けてあり、ニードルバルブによって流量を調整する。連続再生装置の抽出膜として、天然ゴム製、試験管形状の円筒片閉じ膜を4本用いた。寸法は膨潤時で直径25.4mm、長さ123mm、膜厚は0.2mmであり、有機溶媒と非常になじみやすく、浸すと膨潤する。抽出膜は浸透圧により膨張するため、外側から金網で拘束した。

2.2 実験条件と分析内容

廃油供給速度は5.16mL/h、溶媒供給速度は29.2mL/h、初期膜内廃油充填量は10mLとした。実験温度は常温の25℃、抽出容積の容積は2.46Lである。連続抽出される基油を1h毎に回収し、回収量の測定を行った。また、得られた再生基油の品質評価を目的として、潤滑油の一般性状とされる硫黄、残留炭素、動粘度、分子構造中炭素数分布、および水分の分析を行った。廃潤滑油試料には廃潤滑油A、廃潤滑油Bの2種類を用いた。いずれも自動車用エンジンから排出された使用済みエンジンオイルであり、その性状を表1に、炭素数分布を図3に示す。2種類の廃潤滑油試料は動粘度、密度、残留炭素分について、非常に近い値を示す。一方で、硫黄濃度と塩素濃度、水分濃度は大きく異なっている。炭素数分布をみると、廃潤滑油Aは炭素数C10～C15の成分を多く含む。これはエンジン動作時に混入した燃料由来の成分と推測できる。また、C90以上の成分も多く含むため、燃料成分と大分子量成分のいずれも不純物として多く含む低品質な廃潤滑油といえる。一方、廃潤滑油Bは燃料成分、大分子量成分いずれも含有量が少なく、不純物が少ない高品質な廃潤滑油といえる。

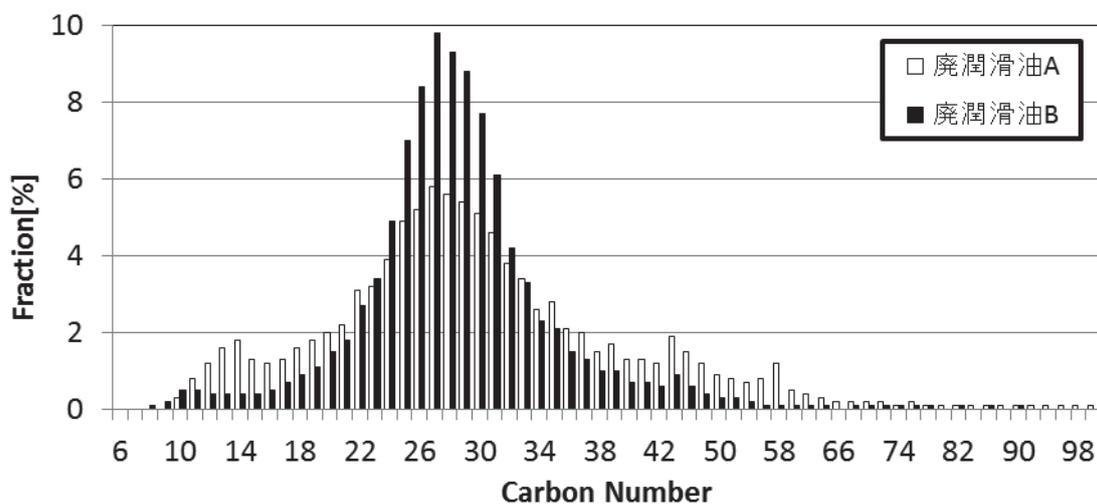


図3 廃潤滑油試料の炭素数分布

表1 廃潤滑油試料性状

	廃潤滑油 A	廃潤滑油 B
動粘度@40℃[mm ² /s]	37.1	36.1
密度[kg/m ³]	856	855
残留炭素[wt%]	0.92	0.99
硫黄濃度[wt%]	0.45	0.16
塩素濃度[wt%]	0.35	0
水分[wt%]	0.054	0.44

3. 実験結果

3.1 再生基油回収量の時間変化

本実験装置を用いて、15時間の連続再生試験を実施することができた。廃潤滑油A、廃潤滑油Bの15時間の再生基油抽出量の時間変化を図4に示す。廃潤滑油AのほうがBよりも抽出速度が高く、膜透過性が高いことがわかる。これは、廃潤滑油Aは低炭素数の成分を多く含むためであると考えられる。また、2種類の廃潤滑油いずれも、15時間の抽出において著しい抽出速度の低下は見られず、抽出膜の目詰まりは起きないことが確かめられた。

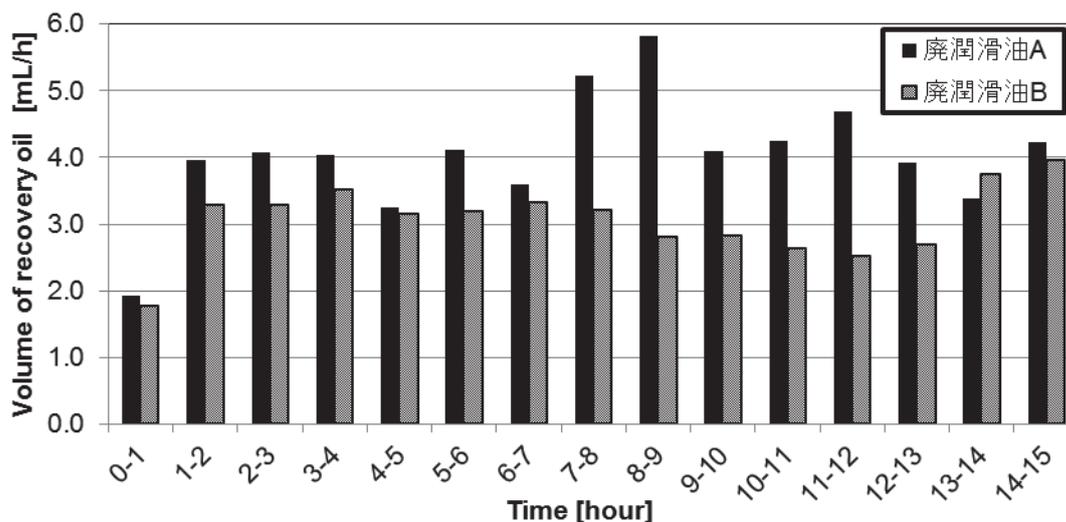


図4 再生基油抽出量の時間変化

3.2 硫黄分析結果

堀場製作所EMIA-120を用いて廃潤滑油試料および再生基油に含まれる硫黄の分析を行った。廃潤滑油A、廃潤滑油Bおよびそれぞれの再生基油の分析結果を図5にまとめる。廃潤滑油A、Bともに硫黄濃度は膜分離前後で大きく変化しておらず、硫黄分は抽出膜を透過したと考えられる。文献によれば、潤滑油中の洗浄分散剤や酸化防止剤などの添加剤に硫黄分は含まれるほか、基油そのものにも硫黄分は含有しており²⁾。基油中の硫黄分は天然の酸化防止剤として有益であることが知られている。有機化合物として存在する硫黄分は基油とともに抽出膜を透過して有機溶媒に溶け出す。すなわち、今回の試料では、不純物としての無機系硫黄は廃潤滑油にも再生基油にも存在しなかったと考えて良い。

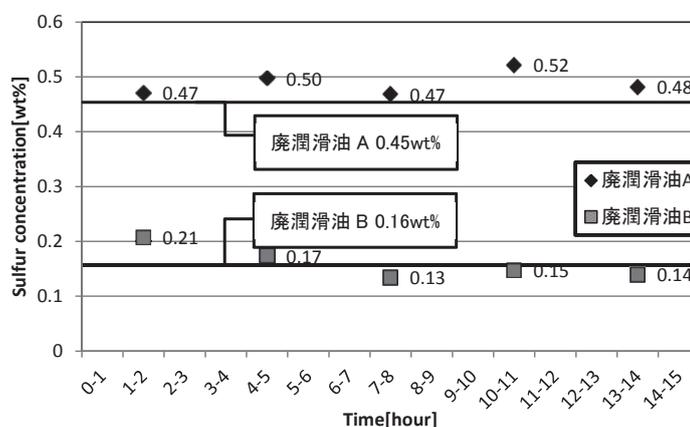


図5 硫黄分析結果

3.3 残留炭素分析結果

JIS規格に基づくマイクロ法³⁾により残留炭素分析を実施した。廃潤

滑油A, 廃潤滑油Bおよびその再生基油の残留炭素分析結果を図6に示す。再生によって, 廃潤滑油Aでは95%, 廃潤滑油Bでは80%の残留炭素分が除去された。廃潤滑油Aと廃潤滑油Bを比較すると, 廃潤滑油Bの再生基油はより多くの残留炭素を含む。抽出の初期では後半に比べて残留炭素値が低くなっているが, これは抽出初期段階においては低分子量成分の透過分が大きく, 高分子量成分の透過が小さいためであると考えられる。6-7hと12-13hでは残留炭素値がほぼ同じ値になっており, これが定常状態における残留炭素分離性能であると考えられ, 長時間の抽出でも抽出膜の劣化による残留炭素分の増加は見られなかった。

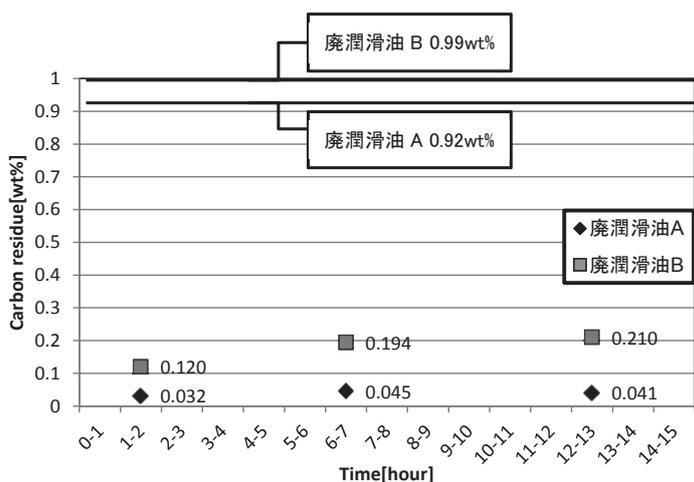


図6 残留炭素分析結果

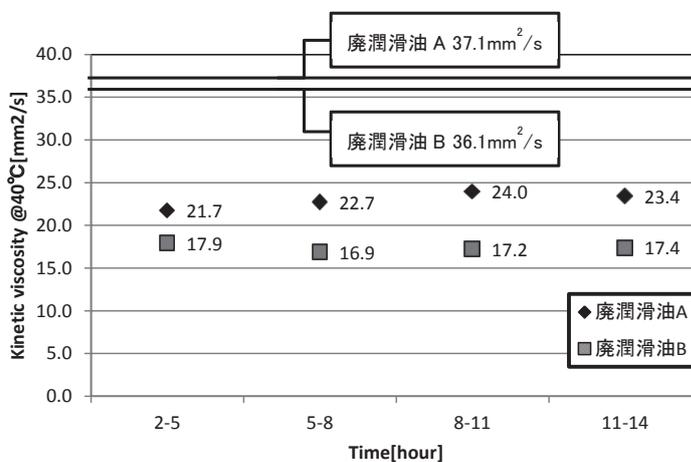


図7 動粘度分析結果

3.4 動粘度分析結果

柴田科学製キャノン・フェンスケ動粘度計No.200を用いて動粘度分析を実施した。廃潤滑油A, 廃潤滑油Bおよびその再生基油の40℃における動粘度分析結果を図7に示す。廃潤滑油A, 廃潤滑油Bともに, 再生によって動粘度は低下した。これは廃潤滑油中に含まれる粘度指数向上剤などの添加剤が膜分離溶媒抽出操作によって分離されたからである。粘度指数向上剤は高分子量のポリマーであり, 低温では塊状になっているが高温になるとポリマーがほぐれて増粘作用を示す。この添加剤が分離されたことで, 再生基油の動粘度は低下したと考えられる。元々, 基油に粘度指数向上剤を添加する場合, 目標よりも低い動粘度の基油に粘度指数向上剤を添加し, 増粘して潤滑油とする。よって, 再生基油自体に粘度指数向上剤が保持される必要は無く, むしろ本分析結果は, 炭素数の多い(つまり分子量の大きい)炭化水素成分が確実に分離除去されることを証明している。

3.5 炭素数分布分析結果

ASTM D6352に基づくGC/MSを用いた分析により, 炭化水素分子中の炭素数分布分析を実施した。再生前後での炭素数分布の違いを明瞭にするため, 各炭素数における再生基油の組成割合を廃潤滑油に対する増減率に変換した。ある炭素数において, 増減率がプラスであることは廃潤滑油よ

りもその成分の割合が増加していることを、増減率がマイナスであることは廃潤滑油よりもその成分の割合が減少していることを示しており、増減率が-100%となった場合は、再生によりその成分が完全に除去されたことを示している。2つの廃潤滑油試料に対する抽出初期および長時間の再生基油試料に関して、各炭素数における増減率を図8、図9に示す。廃潤滑油A、Bともに、抽出の初期段階では軽量炭化水素の割合が高いことがわかる。これは、軽量炭化水素は分子量が小さく、膜透過速度が大きいためである。廃潤滑油Aでは、C36以上の成分において、長時間抽出における再生基油と廃潤滑油の炭素数分布がほぼ等しくなっている。これは時間経過とともに高分子量の成分も徐々に膜を通過したことを示している。一方で、廃潤滑油Bでは、C36以上の成分では長時間抽出において割合が低下していることが確認できる。廃潤滑油AではC90以上の成分が、廃潤滑油BではC64以上の成分が完全に除去できた。

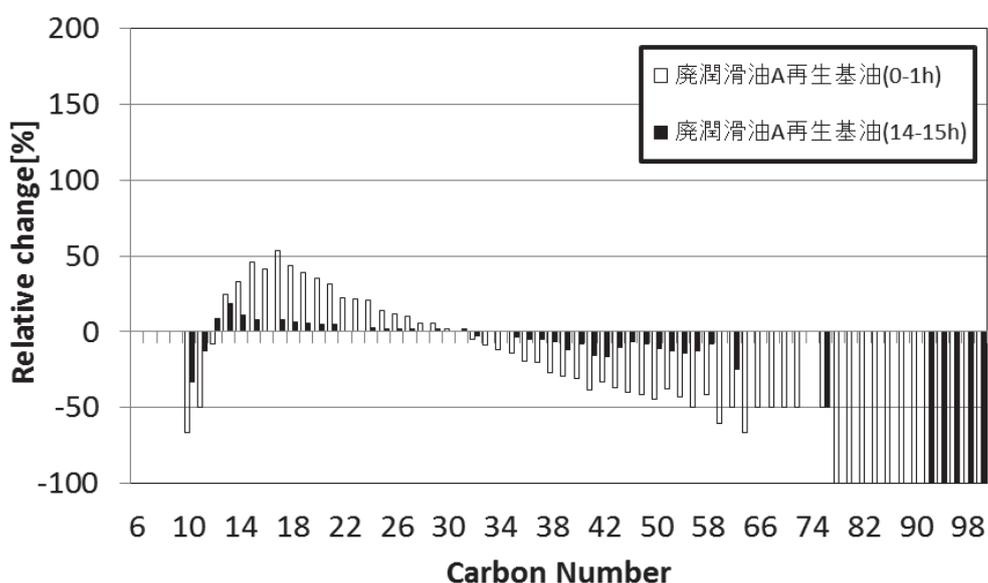


図8 廃潤滑油A 炭素数分布変化

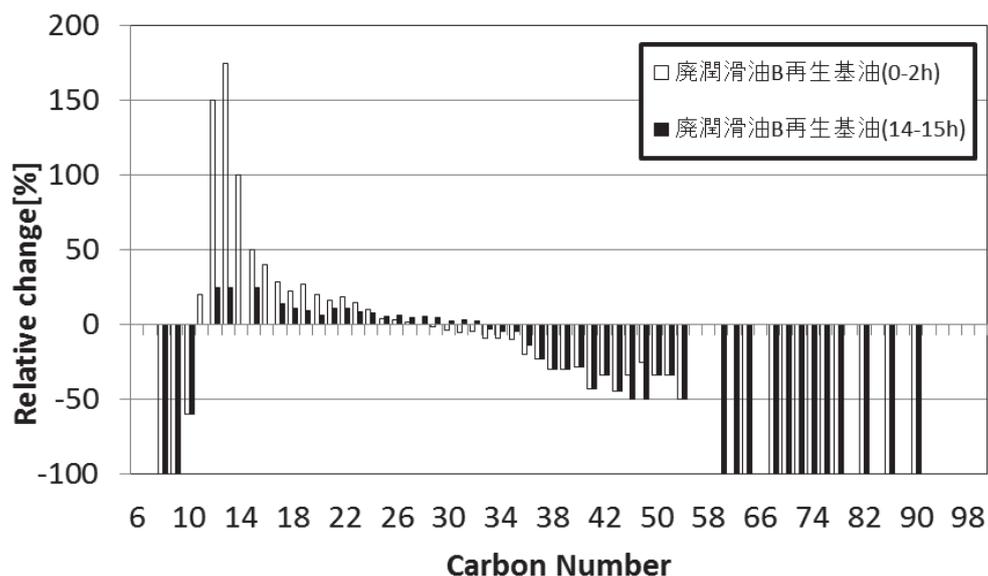


図9 廃潤滑油B 炭素数分布変化

3.6 水分分析結果

カールフィッシャー法により、水分分析を実施した。廃潤滑油A、廃潤滑油Bおよびその再生基油試料の水分分析結果を表2に示す。廃潤滑油A、Bともに、再生によって100%の水分が除去できた。潤滑油中の水分は装置内の錆の発生や酸性物質の生成原因となるなど、主な不純物のうちの1つである。水分は潤滑油中では分散剤の作用でエマルジョンとして存在し、その大きさがゴム膜の網目よりも十分大きいため、膜内に残留、水分が除去できたと考えられる。一般的に、エンジンオイルは燃焼由来の水分が溶け込み、廃潤滑油には少なからず水分が含まれている。水分の除去は極めて重要であるため、膜分離溶媒抽出は水分を完全に除去できる優れた再生手法であるといえる。

表2 水分分析結果

	廃潤滑油水分[wt%]	再生基油水分[wt%]
廃潤滑油 A	0.054	<0.01
廃潤滑油 B	0.44	<0.01

4. 結言

15時間の抽出において、2種類の廃潤滑油いずれも再生速度の低下はみられず、抽出膜の目詰まりが起きていないことが確認できた。再生基油の品質評価に関して、廃潤滑油中の硫黄分は抽出膜を透過するが、この硫黄分は基油や分散洗浄剤由来であると考えられるため不純物ではないと判断した。一方、高分子量炭化水素成分の不純物である残留炭素は、2種類の廃潤滑油いずれもその大部分を除去することができた。動粘度分析では再生処理によって動粘度が低下したが、これは粘度指数向上剤などの添加剤が分離されたことが原因であり、再生基油にこれらの添加剤を再添加することによって必要な動粘度を与えることが可能である。炭素数分布分析では廃潤滑油AでC90、廃潤滑油BでC64以上の成分が除去できていることが確認できた。水分分析では、膜分離溶媒抽出によって水分が完全に除去できたことが確認できた。15時間の抽出において、2種類の廃潤滑油いずれも各測定項目での顕著な品質の低下は見られず、得られた再生基油は十分再利用可能な品質であるといえ、多様な廃潤滑油に対して膜分離溶媒抽出は有効な再生手法である。

参考文献

- 1) 潤滑油協会：潤滑油リサイクラーミニハンドブッカー，(2011)
- 2) 小西誠一，上田亨：潤滑油の基礎と応用，コロナ社，pp29-30(1992)
- 3) JIS K 2270：2009. 原油及び石油製品－残留炭素分の求め方

