204 膜分離を伴う溶媒抽出による廃潤滑油の再生処理

Refinement of waste lubricant oil using rubber membrane extraction method

○正 義家 亮 (名大院工) 正 植木 保昭 (名大エコトピア)

三輪 高裕 (名大院工) 正 成瀬 一郎 (名大院工)

Ryo YOSIIE, Takahiro MIWA, Ichiro NARUSE, Dept. of Mechanical Science & Engineering,
Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya

Yasuaki UEKI, EcoTopia Science institute, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya

A novel low temperature process to recover base oil from waste lubricating oil is proposed in this study, which is based on solvent extraction with membrane. In this process, organic solvent is circulated in a closed loop, representing a resource saving technology. Residue consists of only impurities in waste lubricating oil, such as suspended particles, aqueous droplets, soot and tar, representing a waste reducing technology. This process includes a fractional distillation, too, but it is for separating out organic solvent from oils. Then, temperature for fractional distillation is lower than 100 degC, representing energy saving technology. Rubber film is utilized as membrane in this process. Rubber film has swelling property when it is immersed in organic solvent. Expanded polymer network structure works as filter to separate impurities from oil dissolved in solvent. Objective in this paper is to verify the feasibility of solvent extraction with rubber membrane to recover base oil from waste lubricating oil. Effect of extraction period, solvent volume and extraction temperature on both yield and quality of the extracted oil was experimentally estimated. Quality of extracted oil was evaluated through measurement of sulfur, carbon residue and carbon number distribution in oil molecules.

Keywords: Waste Lubricant Oil, Solvent Extraction, Membrane

1. 緒言

日本の潤滑油販売量は年間約 194 万 kL であり、廃潤滑油の発生量は年間約 98kL である⁽¹⁾。一般的に廃潤滑油には S, Na, K, V などの腐食成分や低質炭化水素含有量が多く含まれることから、比較的ダーティな燃料を許容する再生重油ボイラー等での熱源利用（サーマルリサイクル）に留まっており、その割合は全体の 66%を占めている。一方、再生潤滑油としてマテリアルリサイクルされる比率はわずか 7%である。しかし、本来の潤滑油（特にエンジンオイル）は炭素数や分子構造の揃えられた高品質・高付加価値の炭化水素製品であり、再生重油としてボイラーで単にその燃焼熱だけを利用するのは石油資源の無駄遣いである。現在までに、廃潤滑油の再生処理の方法として、硫酸処理、白土処理、蒸留処理が提案さ

れている。しかし、硫酸処理は多量の酸性廃液、白土処理は多量の汚染残さ、蒸留処理はエネルギー効率の低さがそれぞれコスト的に問題となり、国内ではほとんど普及にいたっていない⁽²⁾。これに対して、本研究では膜分離を伴う溶媒抽出による廃潤滑油再生処理を提案している。廃潤滑油を有機溶媒に溶解すると、再生油成分だけが溶媒とともに膜を透過するので、これを再生油貯留槽に滴下して集める。貯留槽は 60℃程度で加熱されており、溶媒のみが気化して再生油が濃縮される。気化した溶媒は冷却器で凝縮して再び廃油槽に導入される。このように有機溶媒が気化と凝縮を繰り返して循環する中で、廃油から再生油が抽出・分離・濃縮される。この手法に関するプロセスフローチャートを Fig.1 に示す。本手法は、既存技術（白土処理、硫酸処理）と比較して以下の優位性を

持つ。これらの特長は廃潤滑油リサイクルの質的・量的拡大に大きく貢献すると期待される。

- ・ 省資源：抽出過程に利用される有機溶剤はプロセス内で膜分離→分留→凝縮の過程を経てほぼ全量循環。
- ・ 省廃棄物：廃液は発生せず、残渣はゴム膜内に分離されて残るタールとスラッジのみ。
- ・ 省エネルギー：溶媒循環に動力源は不要。有機溶媒は100℃未満で蒸発するため、その分留器の熱源には従来利用価値の低い各種プラントの低温廃熱が利用可能である。

本研究では提案プロセスの実現のため、廃潤滑油の膜分離を伴う溶媒抽出の分離性能に関する基礎的評価を目的として、分離時間の短縮および再生潤滑油の組成に影響を与える因子を実験により検討した。さらに膜分離を伴う溶媒抽出における膜透過係数を導出することで定量的評価も併せて行った。

Fig. 1 Concept of solvent extraction with membrane for refinement of waste lubricating oil

Fig. 2 Schematic of experimental equipment of solvent extraction for refinement of waste lubricating oil

2. 実験方法

2.1 実験装置

抽出実験には Fig.2 に示すようなバッチ式抽出装置を用いた。抽出用の膜には円筒片閉じ形の天然ゴム膜を用いた。抽出時にはゴム膜内に廃潤滑油を充填し、上部を栓に固定する。そして、そのゴム膜と予め実験条件温度に加熱した有機溶媒を PFA 容器に入れて、抽出を開始する。抽出後の抽出液から

石油エーテルを分留することにより再生潤滑油を得る。使用した廃潤滑油は、廃棄物処理業者より提供された使用済みエンジンオイルである。

2.2 実験条件と分析項目

膜分離溶媒抽出において、抽出温度、抽出時間、溶媒／油重量比の抽出速度に及ぼす影響を調べることを目的として、Table 1 の実験条件にて再生油の回収量評価実験を行った。初期充填廃潤滑油のうち得られた再生潤滑油の質量割合を回収率と定義した。また、再生潤滑油の品質評価を目的として、再生油内の残留炭素および硫黄の含有量、また炭化水素分子の炭素数分布が分析された。残留炭素の分析にはマイクロ法 (JIS K2270)、硫黄分析には燃焼-赤外線吸収法 (HORIBA EMIA-120)、炭素数分布分析には ASTM D6352 を用いた。

Table 1 Experimental conditions

Temperature	20°C, 30°C, 40°C
Organic solvent in PFA bottle	200mL ~ 500mL
Initial amount of waste lubricating oil	6g
Shape of the rubber membrane	Closed tube (L120×Φ20)
Extraction period	0.5h ~ 3h

3. 実験結果

3.1 再生油回収率

溶媒量 300mL、抽出温度 30°C条件下で抽出時間を 0.5h～3.0h に変えた時の再生油回収率の変化を Fig.3 に示す。抽出時間が長くなるにつれて回収率は増加している。しかしながら、その増加勾配は時間とともに小さくなっている。これは抽出が進行するにつれて膜の内外の基油の濃度差が小さくなっていることが原因といえる

Fig. 3 Extraction ratio of reclaimed oil increasing with extraction period

抽出時間 1h、抽出温度 30°C条件下にて、溶媒量を 200mL から 500mL に変化させた場合、再生油回収率は溶媒量が大き

くなるにつれて 52.3%から 66.7%へと比例的に大きくなった。これは、溶媒量が多くなると基油成分がゴム膜外に抽出されてもゴム膜の内外の基油成分の濃度差が小さくなりにくいため、抽出速度が大きく保たれているからといえる。また、抽出時間 1 h, 溶媒量 300mL 条件下にて、抽出温度を 20℃から 40℃に変えた場合の回収率の変化は 53.3%から 59.6%とその効果は小さかった。そのため、エネルギー消費量の小さい低温での抽出が適切であるといえる。

3.2 残留炭素分析

Fig.4 は抽出温度 30℃, 溶媒量 300mL, 抽出時間 1 h の条件下にて、抽出時間を 0.5h から 3h へ変えて抽出して得られた再生潤滑油中の残留炭素である。その結果、残留炭素は 0.0261wt%~0.0621wt%と、抽出時間が長くなるにつれて大きくなる傾向がみえた。しかしながら、廃潤滑油の残留炭素は 0.955wt%であり、すべての時間において 93%以上の非常に高い除去率を達成した。廃潤滑油中の有機物系不純物はスヤタールなどの分子サイズの大きい炭化水素成分であり、それらの含有量の指標として本研究では残留炭化水素を評価した。すなわち、本手法によって 9 割以上の有機物系不純物が分離除去されることが証明された。なお、溶媒量および抽出温度を変えて得た再生潤滑油中の残留炭素の変化は非常に小さく、その影響はないといえる。

3.3 硫黄分析

Fig.5 は抽出温度 30℃, 溶媒量 300mL 条件下にて、抽出時間を 0.5h から 3h へ変えて得られた再生潤滑油中の硫黄濃度である。その結果、抽出時間が長くなるにつれて再生油中の硫黄濃度は高くなっている。元の廃潤滑油中の硫黄濃度は 0.700wt%, 0.5h 条件で得られた再生油では 0.440wt%であり、約 37%の硫黄分が溶媒抽出により除去された。廃潤滑油中において硫黄はスルホネート等の有機物と硫酸塩等の無機物として存在する可能性があり、スルホネートは潤滑油添加剤由

来であるため、不純物としての硫黄は主に無機物で存在すると考えられる。今後は硫黄の化合物形態別の除去性能を解明していく必要がある。なお、溶媒量および抽出温度を変えて得た再生潤滑油中の硫黄濃度の変化は非常に小さく、その影響はないといえる。

Fig.4 Effect of extraction period on carbon residue in reclaimed oil

Fig.5 Effect of extraction period on sulfur concentration in reclaimed oil

3.4 炭素数分布分析

廃潤滑油および抽出時間 1h, 抽出温度 20℃, 溶媒量 500mL で得られた再生潤滑油の炭素数分布を行った結果を Fig.6 に

Fig.6 Carbon number distribution of hydrocarbon molecules in waste lubrication oil and reclaimed oil

示す。再生潤滑油では廃潤滑油に比べて $C_{15}\sim C_{33}$ の割合が大きかった。したがって膜分離溶媒抽出により基油が濃縮されたといえる。また、再生潤滑油中には C_{80} 以上の成分が含まれず、 C_{80} 以上のタール成分などは完全に除去された。これらの結果は Fig.4 の残留炭素の分析結果とよく一致する。

3.4 膜透過係数

提案プロセスにおいて定常的な運転を実現するには溶媒抽出における抽出速度の数式化による定量的評価が必要になる。そこで、Fick の法則に基づく以下の膜透過速度モデルを採用して、膜透過係数の算出を行った。

$$J = D \frac{C_a - C_b}{L}$$

D : 膜透過係数 [m^2/s], C_a : 膜内基油濃度 [kg/m^3],

C_b : 抽出液中基油濃度 [kg/m^3], L : 膜厚 [m]

J は単位時間、単位面積当たりの膜透過速度を表すので、 J を積分することで時間 t までの単位面積当たりの抽出量となる。つまりは時間 t までの抽出量を実験で求め、さらに C_a 、 C_b を時間の関数で表すことで膜透過係数 D を算出することができる。抽出時の廃潤滑油充填量、溶媒量、抽出温度は固定条件とし、それぞれ約 6g、500mL、20℃に設定した。また、抽出時間を 5～80min に設定してそれぞれの時間における C_a 、 C_b により膜透過係数を導出した。

抽出時間に対する膜透過係数 D を Fig.7 に示す。抽出開始直後から 34min にかけて D は徐々に上昇し、34min 以降では膜透過係数は $D=4.6 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ 周辺で安定している。本実験では膜内に廃潤滑油のみを充填して抽出を開始している。そのため、基油成分が膜外に抽出する力が働くだけでなく、有機溶媒も膜内外の濃度を同等にするために膜内に侵入する。有機溶媒の流れは基油成分に逆行するため、抽出を妨げていると考える。廃潤滑油中には不純物が混在しているが、抽出中に膜内に残存した不純物成分が膜近傍に滞在することで膜の目詰まりが起こればと考えられていた。しかし、抽出時間 80min においても膜透過係数の減少は見られないことから、80min においても膜の目詰まりは発生しておらず、膜の性能は維持されているといえる。続いて、不純物や劣化物質を含まないベースオイルも同様に抽出実験を行い、廃潤滑油と併せて膜透過係数 D を算出した。Fig.7 にそれぞれの膜透過係数 D を示す。廃潤滑油とベースオイルの膜透過係数は同様の傾向を示している。二つの膜透過係数が近い値となったのはそれぞれの試料が主に含んでいる基油の炭素数が C_{27} 周辺と近

い分子量であるからと推測される。ベースオイルの膜透過係数が廃潤滑油のそれに比べてわずかに大きいのはベースオイル中には不純物を含んでいないからである。また、60min においても廃潤滑油の膜透過係数がベースオイルのそれと近い値になっていることから、不純物がゴム膜網目構造に詰まることによる膜劣化は起きていないことが分かる。

Fig.7 Membrane permeability coefficient in solvent extraction process of waste lubricating oil and base oil with time

5. 結言

本研究では新規な廃潤滑油再生プロセスである膜分離を伴う溶媒抽出を提案し、分離性能に関する基礎的評価試験を行った。その結果、抽出時間が長くなるにつれて回収率は増加した。抽出温度の影響は小さく、消費エネルギーの少ない低温での抽出が適切であった。また、抽出時間 1h、抽出温度 30℃、溶媒量 300mL 条件で抽出した再生潤滑油では硫黄分は約 30%、残留炭素は約 97%除去されていた。膜透過係数導出実験を行った結果、抽出開始直後の膜透過係数は小さく、抽出時間 34 分以降に安定した。また、抽出時間 80min においても膜劣化は起きていなかった。

参考文献

- (1) 潤滑油協会 「潤滑油リサイクルミニハンドブック」
- (2) 平成 17 年度 潤滑油環境対策補助事業報告書、第 7 章 使用済み潤滑油に関する調査～使用済み潤滑油の再生利用に関する調査研究～、社団法人潤滑油協会、2006-3