

潤滑油의劣化와 그對策



유니온에너지株式会社
中央燃料技術研究所
所長 李康鎬 (化工技術士)

序 論

潤滑油는 使用中 끊이지않고 金屬面에 接하여 空氣나 濕氣 熱등의 影響을 받아서 次次 本質이 變化하여 色相은 黑褐色으로 되고 粘度는 增加하여 粘稠한 狀態로 되어 끝으로는 刺激性의 惡臭를 나타내기까지하여 使用前의 性狀과는 全혀 다른 性質의 것으로 된다. 이것을 所謂 潤滑油의 劣化라고 한다.

이現象은 潤滑油中の 不安定한 成分이 空氣中の 酸素를 吸收하여 酸化物을 만든 것으로서 溫度가 높을때 濕氣등이 많을때 또 鋼 鐵 鉛 등의 金屬 및 이것등의 酸化物이 있을 때에는 이것이 触媒의 作用을 함으로서 劣化가 促進된다.

이劣化의 現象에는 時間이 큰 因子로 되어있어 時間이 긴것일수록 安定性이 좋고 짧은것일수록 安定性은 좋지않다.

循環給油등과 같은 것은 甚한 機械的 攪拌을 받으므로 空氣와의 接觸하는 面積이 많아지는 것이다. 만약 여기에 水分 其他의 挾雜物이 混入하고 있으면 酸化는 한층 促進된다. 또 發生한 酸化物, 乳化物을 除去하지 않으면 이것이 또한 酸化促進劑로서 作用하는 것이다.

蒸氣 터빈의 循環給油系統등은 恒常 高溫度下에서 이루어지므로서 이것은 酸化傾向이 甚한 것의 代表的인 例이다.

디젤機關의 크랭크 케이스에 있어서의 潤滑油가 漏減한 燃料油나 炭化物의 影響을 받아 劣化하는 것은 主로 汚損에 依한것이나 高溫度에 露出接觸하므로서 潤滑油自身的 酸化도 劣化의原

因으로 되고있다.

또 回轉式空氣壓縮機에 있어서는 潤滑油가 空氣中の 水分의 混入에 依해 혼탁하여 酸化에 依하여 變質物을 만든것이나 高壓가스壓縮機에 있어서 液化한 가스에 依한 潤滑油의 稀積 汚損, 또 가솔린 機關의 크랭크케이스油가 漏減가솔린에 依한 稀積및 炭化物에 依한 汚損 또는 減速機등에서의 기어의 摩耗金屬粉에 依한 汚損등은 全部가 潤滑油의 劣化의 原因이 되고 또한 한편으로는 潤滑性能을 阻害하는 것이다.

그러면 潤滑油의 劣化란것은 어떠한 現象일 것인가.

그것은 以上과 같이 潤滑油는 恒常金屬面에接하여 空氣나熱 濕氣에 接하고 있으므로 여기에 酸化重合反應이 主反應으로 되어 일어나는 것이다.

즉 空氣中の 酸素가 主이고 熱이나 金屬水分등은 그反應의 促進劑로서 役割을 하므로서 그 劣化는 主로 酸化現象이라 말한다.

潤滑油의 主成分은 炭素와 水素가 結合하여되는 炭化水素로서 그原料인 原油는 파라핀 基原油와 混合基原油및 나후텐基原油의 三種으로 大別된다. 그成分의 構造가 틀린것으로서 各原油에서 만들어진 潤滑油는 또 各各性狀을 달리하고있다.

즉 一般으로 파라핀基原油에서의 潤滑油는 나후텐基原油에서 얻어진 것에 比較하여 粘度가 낮고 粘度指數는 높고 比重은 낮다. 또 引火點은 높은것등 그性狀의 相違는 潤滑油의 成分 炭化水素의 構造가 틀린다는 것에 있다. 따라서 酸化重合이라하여도 酸化의 機構나 酸化生成物 酸

化時間등에도 差異가 있으므로 自然劣化의 狀態도 틀려진 것이다.

以上과같이 潤滑油의 劣化는 酸化重合反應이 主反應으로 된다는 記述한 바 있으나 主要原因인 酸化機構와 그에따른 熱 金屬水分의 影響에 對하여 말하고 그對策으로서 安定性의 向上劑 및 劣化된 潤滑油의 再生에 對하여 簡單히 記述하고자 한다.

1. 酸化의 機構

파라핀 炭化水素는 酸化되면 鎖의 끝에 같이 한 炭素原子가 反應을 받아서 切斷되는 것으로서 파라핀蠟을 酸化하면 C₁₇酸以下の 低級脂肪酸과 C₁₇부근 또는 그以上的의 脂肪酸이 얻어진다.

또한 反應은 다음과 같이 進行되는 것으로 생각된다.

- i) 파라핀炭化水素 → 過酸化物 → 第一알콜 → 알데이트 → 脂肪酸
- ii) 파라핀炭化水素 → 過酸化物 → 第二알콜 → 케톤 → 케도酸
- iii) 第一알콜 + 脂肪酸 → 에스텔

즉 파라핀炭化水素의 酸化反應은 그初期에 있어서 過酸化物을 生成하고 다음에 알콜 알데이트 등이 生成된다.

酸化가 進行하면 反應生成物이 더 酸化되어서 不安定한 化合物로 되므로 이것은 重合反應에 移行하여 高分子의 重合體로 된다.

파라핀炭化水素의 重合體는 黑色의 粘稠物로서 기름에 可溶性이므로 酸化의 進行과 같이 粘度가 增加한다.

結局 파라핀炭化水素를 酸化하면 腐蝕性이 있는 低級脂肪酸과 高級脂肪酸 및 油溶性의 高度含酸素重合物이 生成되는 것이다.

한편 나후텐 炭化水素의 酸化는 二種類 생각되는데 그하나는 側鎖의 酸化이고 이것은 파라핀 炭化水素일때와 같고 側鎖의 炭素原子에 酸素가 結合되어 過酸化物이 되고 이어 分解하여서 알콜 알데이트를 걸쳐 酸으로 되는 것으로서 이때는 輕質脂肪酸과 나후텐環을 含有하는 脂肪酸등이 生成되는 것으로 된다.

다른 하나는 나후텐環에 酸素가 作用할때이고 이것또한 過酸化物을 걸쳐 알콜로 되어 이것

이 開環하여 酸으로 된다.

나후텐炭化水素의 酸化에 依해 생긴 酸化重合體의 大部分은 기름에 可溶性인데 極度로 酸化重合이 進行된 것은 不溶性으로 되어 油中에 折出한다.

또 芳香族炭化水素의 酸化重合物은 기름에 不溶性의 것이 많아 Sludge로서 折出된다.

즉 炭化水素의 酸化는 어느것이나 初期生成物으로서 過酸化物이 생기는데 이것은 強力한 酸化促進劑이고 또한 軸受材料등의 所謂 腐蝕劑이다.

또 酸化生成物의 酸은 金屬鹽을 만드는데 이것도 또 酸化를 促進하는 作用을 가지고 있다.

2. 熱의 影響

潤滑油의 劣化 즉 酸化重合은 熱에 依하여 促進되는것은 이미 記述한바 있으나 이것에 對하여 Fenske 등의 實驗의 結果는 어느것이나 이것을 實證하고 있다.

Fenske의 報告에 依하면 140°C와 180°C에서는 溫度가 10°C 上昇함과 酸素의 吸收量이 대략 倍增加한것을 나타내고있다. 즉 180°C일때는 150°C일 때의 8倍를 潤滑油가 劣化한다는 것을 意味한다.

潤滑油에 加하는 熱은 蒸氣터빈과 같이 外部에서오는 것과 内部에서 發生하는 것이 있다. 内部에서 發生하는 것으로서는 摩擦面에 있어서의 潤滑油의 粘性摩擦에 依해 생기는 熱과 摩擦面의 金屬接觸에 依해 생기는 摩擦熱등으로 생각된다.

後者の 경우는 極히 微細한 點(凸部)에서 아주 적은 點에서 일어나는 것이나 거기에 걸리는 接觸部分의 溫度는 曾田教授등의 實驗報告에도 있는 바와 같이 상당한 高溫이므로 이러한 部分이 數명이 摩擦面에 있다 함은 分明히 潤滑油의 劣化를 促進하는 것으로 된다.

또한 潤滑油의 劣化에 對하여 熱의 影響을 미치는 것은 熱容量이 아니고 熱의 強度 즉 溫度의 높은 것에 있는 것이다.

3. 金屬의 影響

모든 潤滑油는 恒常金屬과 接觸한 狀態에서 潤滑作用을 하는것으로서 그安定性은 金屬과 磨

나서는 말할수 없다.

金屬도 摩耗粉으로되어 潤滑油에 있을때에는 摩耗粉인 만큼 酸化反應은 接觸金屬의 表面積에 關係한 것으로서 甚하게 酸化가 進行한다.

또 酸化促進作用의 큰것은 鐵, 銅, 鉛이고 金屬自体뿐만 아니라 潤滑油의 酸化에 依해 生成한 酸과 反應하여 生成하는 것등의 金屬鹽이 또 強力한 酸化促進劑로서 作用하는 것이다.

4. 水分의 影響

특히 터빈油和 같이 蒸氣나 水分이 接觸하는 機會가 많은 機械의 軸受에 쓰이고 있는 것에 對해서는 水分의 影響을 考慮하여야 한다.

蒸氣터빈에 있어서는 外部로부터 凝縮水의 侵入이나 油冷却器에서의 水分의 浸入에 依하여 또 가소린機閥등에 있어서는 燃燒副產物로서의 水蒸氣가 크란크케이스내에 凝縮하여 이것 등의 水分과 潤滑油가 攪拌되어서 乳化物이 생기는것 등 單純한 기름과 水分의 乳化物은 比較的 짧은 時間에 分離하는데 油中에 酸敗物이나 炭化物 또는 金屬摩耗粉등이 있을 때에는 이것들은 더 乳化를 促進하므로 分離가 困難하다

한편乳化物은 단지 酸化나 乳化를 促進할 뿐 아니라 酸化物과 같이 潤滑性能을 阻害하는 것이니 그原因으로서는 水分의 侵入을 極力 막을 것과 侵入한것은 速히 排除하여 乳化의 機會를 주지 않아야 한다.

水分은 또 기름의 劣化를 促進한 것외에 重大한 作用이 있다. 그것은 녹을 發生시키는 큰 原因으로 된다. 따라서 浸入의 위험이 있는 潤滑系統에 있어서는 특히 抗乳化度의 큰 潤滑油를 使用하여야 한다.

5. 安定性的 向上劑

最近 各種 產業機械의 發達에 따라 그 運轉條件이 高温 高荷重으로되어 따라서 各種機械가 要求하는 性能도 점점 苛酷하게 되고 거기에 따른 潤滑油에 對한 要求도 또한 점점 苛酷하게 되어 이제까지의 天然原油의 溜分의 取할 方法과 精製法의 改善만으로는 그性狀 性能에는 限度가 있어 結局 要求性狀을 滿足할 수 없게 되었다.

그로 因하여 潤滑油의 性狀을 向上시키는 手段으로서 各種의 添加劑를 使用하게 되었다. 따

라서 이들의 機能을 補強시키기 위해서 他物質을 使用하게 되는데 이때 使用되는 物質을 潤滑油添加劑라고 한다.

潤滑油添加劑의 種類는 大端히 많고 또한 그 特性이나 構成하는 化合物도 크게 다르지만 炭化水素重合物을 除外하면 大部分이 極性化合物로 이루어져 있다.

한편 作用機構側面에서 보면 界面化學的作用에 依해서 그目的을 達成한 것과 潤滑油의 別크性狀에 依해서 目的을 達成하는 것으로 크게 分類할수 있다.

界面化學作用에 依한것은 極壓添加劑 清淨分散劑 腐蝕防止劑 流動點降下劑 消泡劑등이고 別크性狀으로 作用하는 것은 酸化防止劑 粘度指數 向上劑등이다.

潤滑油添加劑는 潤滑油의 本來性質인 粘度特性 耐摩耗性 流動特性등의 物理的性狀을 向上시키는 것과 酸化防止性 腐蝕防止性 酸中和性 등의 化學的性狀을 向上시키는 것이 있다.

現在潤滑油添加劑로서 알려진 것에는 다음과 같은 種類가 있다.

- i) 粘度指數向上劑
- ii) 流動點降下劑
- iii) 油性向上劑
- iV) 極壓劑
- V) 酸化防止劑
- Vii) 清淨分散劑
- Vii) 防鏽劑
- Viii) 消泡劑
- iX) 螢光着色劑

6. 潤滑油의 再生

以上과 같이 潤滑油의 劣化와 그對策에 對하여 簡略한 바와 같이 潤滑油에 異物質의 發生浸入으로 因하여 本來의 潤滑機能을 喪失하여 使用하지 못하여 이를 폐기하는 것을 一般으로廢潤滑油라 한다.

이 廢潤滑油에는 主로

- i) 各種酸化物質(主로 Sludge 狀態)
- ii) 金屬摩耗粉 및 夾雜物
- iii) 水分 및 그에따른 乳化物質
- iV) 燃料油중의 輕質油分과 炭化物質 등이 含有되고 있어 그機能을 發揮하지 못하고

있다.

여기에 廢油再生이라함은 이러한 不純物을除去하고 潤滑機能을 할수 있게끔 다른物質을 添加하는 工程을 말한다.

이 再生方法에는 最近先進國등에서는 資源및 環境의 保全面에서 經濟성이 높은 새로운 工程이 研究開發되어 實用化되고 있으나 現우리나라 實情에 비추어 두가지 面으로 생각할수 있다.

i) 酸白土處理方法(化學的인 處理方法)

ii) 濾過法(機械的인 處理方法)

在 未式方法인 酸白土處理方法으로서는 現在 우리나라 營業者들이 處理하고 있는 方法인 바 이것은 몇가지 問題點을 안고 있다.

i) 노후한 施設과 試驗裝備 없이 處理하므로 그 品質을 보장받을 수 없다.

ii) 處理工程에서 發生하는 廢酸 Sludge 및 廢白土의 處理가 困難하여 二次的인 産業 公害를 유발하고 있다.

이러한 點에서 아직 우리나라 實情으로서는 그 規模나 經濟性에서 볼때 先進國의 새로운 工程 導入은 時期尚早가 아닌가 생각된다.

여기에 그 規模에 關係없고 發生한 公害物質의 量도 적은 濾過機에 依한 處理方法이 現實에 適合하지 않은가 생각된다.

最近高性能濾過機의 出現으로 이미 여러나라에서 實用化하고 있는 實情이다.

다만 問題가 되는 것은 品種別收集方法과 輕質油分의 分離는 困難한 것으로 알고 있다.

이러한 點은 品質이나 經濟的인 側面에서도 相當한 유리한 點이 있는 것으로 評價되고 있다.

韓國潤滑學會 加入案內

學會는 化學·金屬·素材·熱力學·機械·潤滑管理에 從事하는 技術人 또는 이에 關心을 가진 方들과 學生들의 많은 加入을 바라고 있다.

● 事業計劃

- | | | |
|-------------|-------------|-----------|
| 1. 刊行物 發刊 | 2. 學術講演會 開催 | 3. 學術用役事業 |
| 4. 分科委員會 事業 | 5. 國際協力事業 | |

● 會員의 区分 및 資格

1. 正會員: 潤滑에 관한 相當한 學識과 經驗이 있는者 또는 潤滑에 관한 業務에 從事하거나 潤滑에 관심을 가지고 있는 者.
2. 學生會員: 潤滑에 관련되는 學科에 在學中인 者.
3. 特別會員: 潤滑에 관련되는 團體, 企業체로서 本會의 目的에 찬동 지원하는 者.
4. 名譽會員: 潤滑에 관한 學問, 技術의 發展에 功績이 顕著한者 또는 本會의 目的達成에 큰 貢獻을 한者.

● 加入節次

加入하고자 하는분은 學會所定의 加入願과 年會費(正會員 10,000 원, 學生會員 5,000 원)을 學會로 보내면 된다.

● 住 所

우편번호 150

서울 永登浦區 大林洞 1016-21(韓國石油品質檢査所內)

☎ 845-2977