

## 低炭素・循環型社会に貢献する潤滑油の延命/再生技術

## Lubricating Oil Life Extension/Regeneration Technology Contributing to Low Carbon and Recycling-oriented Society

三菱重工（正）\*大久保 花菜 三菱重工（正）矢野 昭彦

三菱重工（正）渡辺 郁美 三菱重工（正）洞口 典久

Kana Okubo\*, Akihiko Yano\*, Ikumi Watanabe\*, Norihisa Horaguchi\*

\*Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

## 1. はじめに

潤滑油のマテリアルリサイクルによるCO<sub>2</sub>削減の実現に向けて、潤滑油の延命/再生技術の開発を行っている。従来、不特定多数のユーザーから廃油を回収する方法で潤滑油の再生が行われているが、回収時及び蒸留時にエネルギーを使用する課題がある。そこで、廃油回収が不要かつ再生時に熱を用いないオンサイト型の方法を検討し、添加剤補給と酸成分除去を組み合わせることで潤滑油を延命/再生する新しいプロセスを見出した。本発表では、潤滑油の劣化特性と、添加剤補給及び酸成分除去による潤滑油の延命/再生技術の検討結果を報告する。

## 2. 潤滑油の延命/再生技術とは

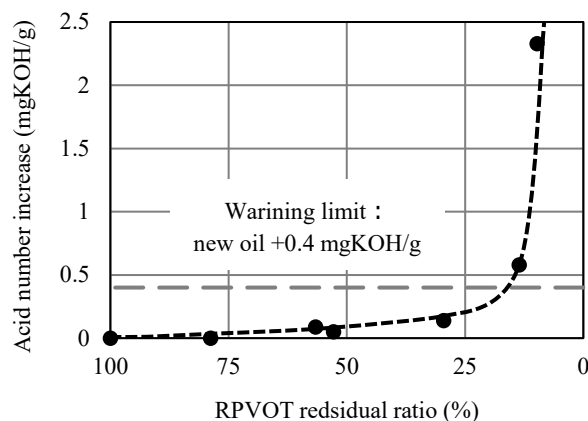
潤滑油は使用に伴い徐々に劣化していく。潤滑油が劣化すると、粘度増加や酸価の上昇（酸成分の増加）、スラッジ（油や添加剤由来の固形物）等が発生し、機械部品に対して焼付きや摩耗あるいは腐食、フィルタの目詰まり等の悪影響を及ぼす恐れがある。そのため、発電プラントでは、潤滑油の管理指標が基準値に到達する前に、使用油を新油と全量交換または部分交換している。また、数カ月に一度の頻度で潤滑油の定期分析を行い、その状態を確認している。

潤滑油の定期分析項目の一つであるRPVOT（Rotating Pressure Vessel Oxidation Test）値<sup>1)</sup>は、油を加速劣化させて余寿命を評価する油の酸化安定性の指標であり、酸化防止剤の残存率と概ね相関がある。一方、酸価は油中に含まれる酸成分の量を表す。RPVOT値と酸価の管理基準は、RPVOT残存率（劣化油のRPVOT値を新油のRPVOT値で除した比率）として25%以上、酸価は新油値+0.4 mgKOH/g以下と定められている<sup>2)</sup>。潤滑油が酸化劣化する環境に置かれた場合、油中に添加された酸化防止剤は、自らが酸化されることで基油の劣化を抑制するが、酸化防止剤が消耗すると基油が酸化劣化され有機酸等が生成する。

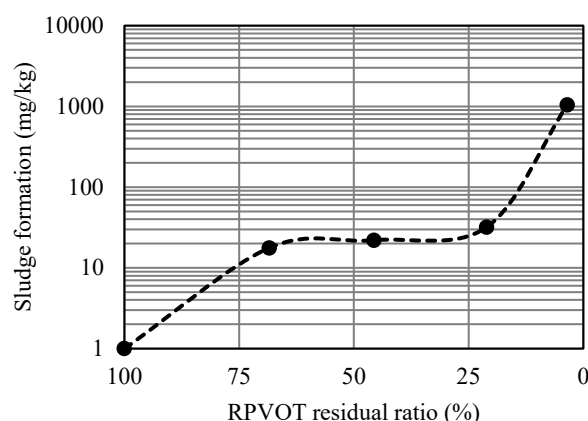
タービン油を加速劣化させた試験結果の一例をFig. 1に示す。Fig. 1(a)に示すように、酸価はRPVOT残存率が約25%以下から急激に増加し始め、また、Fig. 1(b)に示すように、スラッジもRPVOT残存率が約25%以下から急激に生成する。従って、RPVOT残存率を25%以上で管理することは妥当である<sup>3)</sup>。

RPVOT残存率は、プラントの運転時間とともに概ね線形で低下するため、潤滑油の酸化劣化度合いを最も管理しやすい項目となっており、潤滑油の酸化劣化に起因する機器の故障を防止する良い指標となっている。

新しい考え方として、潤滑油の管理値を基準値内に維持し続けられれば、潤滑油交換は不要であると考えた。RPVOT残存率の低下及び酸価の増加を抑える方法としては、酸化防止剤を補給してRPVOT残存率を高めに維持し続ける方法（添加剤補給）と、油中に蓄積する老廃物を除去して酸価を低減する方法（酸成分除去）が考えられる。



(a) Amount of increase in acid number with decrease in RPVOT residual ratio



(b) Amount of sludge formation with decrease in RPVOT residual ratio

Fig. 1 Acid number increase and sludge formation with decrease in RPVOT residual ratio resulted from accelerated degradation test

そこで、コスト低減効果を大きくするために、添加剤補給と酸成分除去を組み合わせた潤滑油の延命/再生プロセス案を見出した。定期的に添加剤補給を実施することで RPVOT 残存率を高めに維持する。そして、添加剤補給の何回かに一度、老廃物が蓄積した段階でシリカを用いて酸成分除去し、酸価を新油相当に戻す。酸成分除去については、イオン交換樹脂を用いる方法もあるが、試験の結果から、シリカを用いる方法が高効率かつ安価であることを確認した。

このプロセスにより、オンサイトで潤滑油を延命/再生可能な見込みを得た。これにより潤滑油交換は実質不要となるため、潤滑油の購入・廃棄費用を削減し、低炭素・循環型社会実現への貢献に繋げることができる。

### 3. 潤滑油の延命/再生の効果検証（実験及び結果と考察）

#### 3.1 劣化油の作製

試験で用いた劣化油は、VG32 のタービン油を TOST (Turbine oil Oxidation Stability Test) の試験装置を用い、ASTM D7873 に準じて、Table 1 の条件により油を加速劣化させることで作製した。潤滑油の延命の繰り返し試験の際は、Table 2 の条件により油を加速劣化させた。

劣化油及び添加剤補給後の油は、JIS K2514-3 に準じて RPVOT 値を計測することで油の余寿命を判断した。また、JIS K2501 に準じて油の酸価値の計測を行った。

#### 3.2 添加剤補給による潤滑油の延命試験

劣化油に酸化防止剤を補給し、RPVOT 値が新油相当まで回復するかどうかを検証した。異なる RPVOT 残存率の劣化油に対して、新油相当量の酸化防止剤を補給した結果を Fig. 2 に示す。劣化油の RPVOT 残存率が異なっても、同量の酸化防止剤を補給すれば、同程度に RPVOT 値が回復した。また、酸化防止剤の種類（酸化防止剤 A, B, C）によって RPVOT 値の回復量が異なることを確認した。ところが、RPVOT 残存率が管理基準値を下回った潤滑油に対しては、酸化防止剤を補給しても RPVOT 値は全く回復しなかった。従って、適切な酸化防止剤を選択することに加えて、RPVOT 残存率が管理基準値に至る前に酸化防止剤を補給すれば、使用油の RPVOT 値を回復させることができると考えられる。ただし、Fig. 3 に示すように、劣化油に対して酸化防止剤 B の補給量を増加させていくと、RPVOT 値の回復量が飽和に達する傾向が認められるため、酸化防止剤の補給量を過度に増やす方法は適切でないと考えられる。添加剤補給による潤滑油の延命を行うためには、潤滑油の RPVOT 残存率が高い時から酸化防止剤を補給し、少ない補給量で新油相当に回復させる必要がある。

Fig. 2 の解釈は以下の通りと考えている。潤滑油の劣化過程において、酸化防止剤の劣化物及びハイドロパーオキシサイド等が蓄積されていく<sup>4)</sup>。基油に酸化防止剤が添加された新油は、酸化防止剤による油劣化抑制能力が 100% 発揮されるが、管理基準値を下回った潤滑油では、酸化防止剤の能力を阻害する酸成分等の物質が蓄積しているため、酸化防止剤の能力が発揮できず、酸化防止剤を補給しても RPVOT 値が変化しなかったと考えられる。また、使用可能な劣化油においては、酸化防止剤の能力は残存しているが、能力を阻害する物質も共存しているため、新油相当量補給しても RPVOT 値が新油値まで回復しにくい酸化防止剤があると考えられる。従って、酸化防止剤の能力を発揮しやすくするためには、能力を阻害する物質の除去、すなわち、酸成分除去の操作が必要である。

Table 1 Preparation conditions of deteriorated oil

	Conditions
Amount of oil per bottle	400 mL
Temperature	136 °C
Atmosphere	O <sub>2</sub> gas, 1 L/h
Catalyst	Cu/Fe Φ1.6×3m

Table 2 Preparation conditions of deteriorated oil  
(For lubricating oil life extension repeated test)

	Conditions
Amount of oil per equipment	Approx. 180 L
Temperature	135~140 °C
Atmosphere	Air gas, 12 L/h
Catalyst	N/A

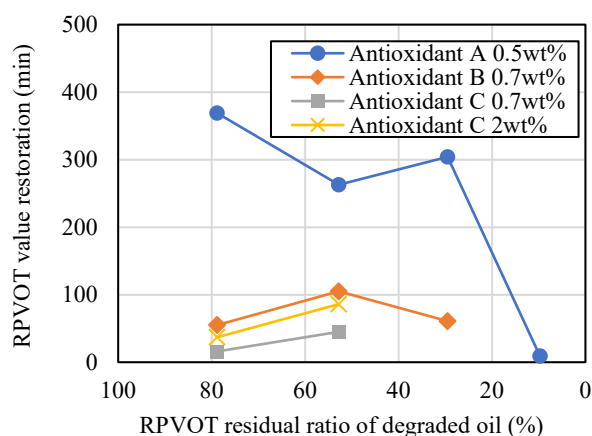


Fig. 2 Change in RPVOT value of lubricating oil when supplemented with antioxidant

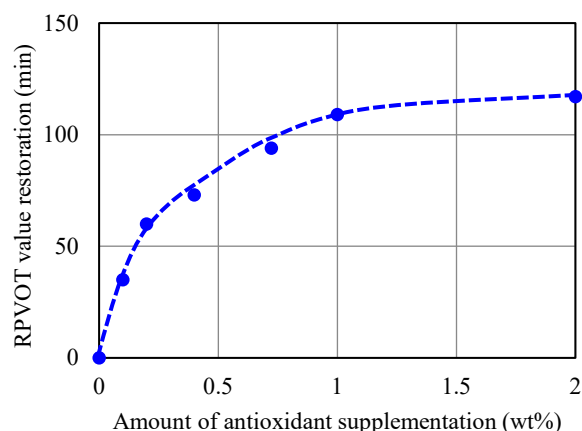


Fig. 3 RPVOT value restoration by Antioxidant B supplementation

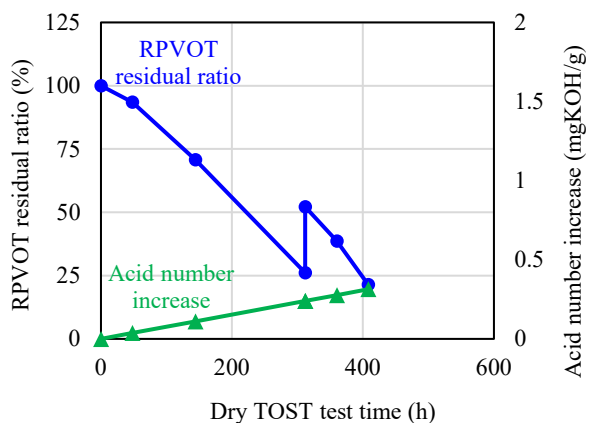
### 3.3 シリカを用いた酸成分除去による潤滑油の再生試験

劣化油の酸成分を除去したのち酸化防止剤を補給した場合、RPVOT 値及び酸価が新油相当に回復するかどうかを検証した。RPVOT 残存率が 25%の劣化油に対して、酸成分を除去した結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4(a)は酸成分除去を行わずに新油相当量の酸化防止剤を補給し、引き続き劣化させた場合である。酸成分除去を行わなかった場合、酸化防止剤の補給による RPVOT 値の回復は小さかった。なお、酸化防止剤補給後の劣化速度は新油時の劣化速度と同等であった。

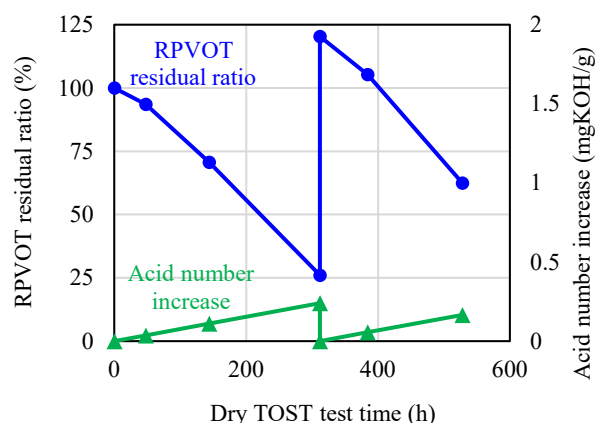
一方、酸成分除去を行った場合が Fig. 4(b)と Fig. 4(c)であり、酸成分除去剤として(b)はシリカ、(c)はイオン交換樹脂を用いた場合であり、どちらも油に対して 15 wt%使用した。酸化防止剤を補給した後の RPVOT 値の回復について分析した結果、シリカで酸成分除去した後は RPVOT 値が新油値相当に回復した一方、イオン交換樹脂で酸成分除去した後は新油値まで回復しなかった。シリカとイオン交換樹脂での RPVOT 値の回復率の差については、残存する酸成分等の濃度差が影響していると考えられる。シリカで処理した場合は、1 回のろ過操作で油の色が無色透明になり、酸価が新油値程度まで低下した。イオン交換樹脂で処理した場合は、5 回のろ過操作で油の色が薄くなり、酸価が新油値程度まで低下した。

ここで、本当に酸成分が除去されたか否かを確認するため、油の赤外分光分析 (FT-IR 分析) を行い、酸成分に紐づくカルボニル基 ( $1700\text{ cm}^{-1}$  前後の 2 本) の吸収ピークを調べた<sup>5)</sup>。その結果を Fig. 5 に示す。シリカで処理した油ではカルボニル基の吸収ピークが消失しているのに対し、イオン交換樹脂で処理した油ではカルボニル基の吸収ピークが残存していた。従って、シリカで処理した場合は酸成分が完全に除去される一方、イオン交換樹脂で処理した場合は酸価が低下するものの、酸価に現れない劣化物質が残存している可能性が考えられる。ただし、イオン交換樹脂については、温度や接触時間の処理条件を見直すことにより、酸成分の除去効率向上の可能性は残っている。

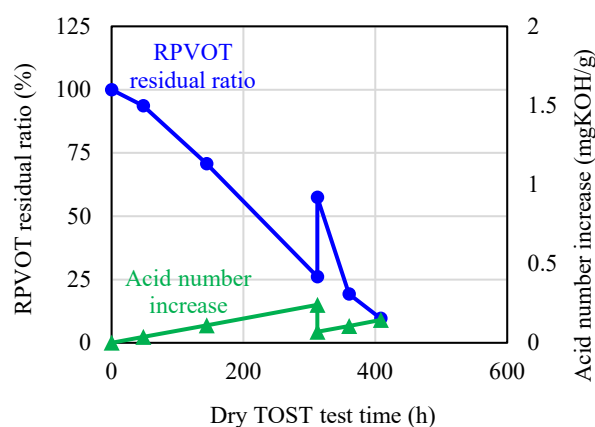
シリカにより劣化油中の酸成分及び着色成分が取り除かれる理由は、分子間に働く微弱な引力 (ファンデルワールス力) による物理的な吸着と、酸成分・着色成分とシリカの親和性による化学的な吸着と考えられる。将来的には、シリカの比表面積や細孔径を最適化し物理的な吸着能力を、シリカ表面の官能基を最適化して化学的な吸着能力を各々向上することで、潤滑油中の酸成分が除去されるために必要なシリカを減少できる可能性がある。なお、シリカは防せい剤等の必要な添加剤も取り除いてしまうため、酸化防止剤以外の添加剤も必要に応じて補給する必要がある。



(a) Acid component removal was not performed



(b) Acid component removal was performed using silica



(c) Acid component removal was performed using ion exchange resin

Fig. 4 Effect of acid component removal on degraded oil

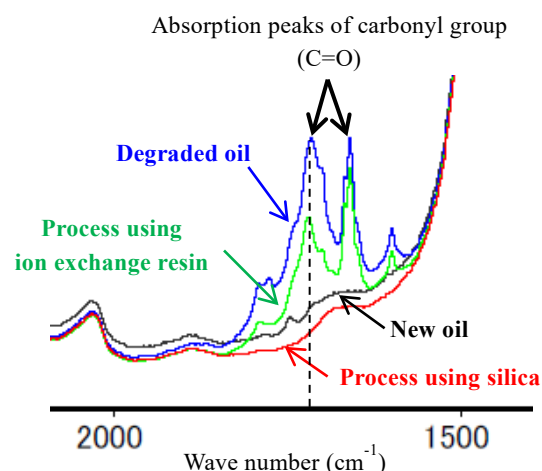


Fig. 5 Results of infrared spectroscopic analysis of lubricating oil before and after acid component removal

### 3.4 潤滑油の延命及び再生の繰り返し

潤滑油の劣化と添加剤補給による潤滑油の延命を繰り返した結果を Fig. 6 に示す。コンセプト通り、潤滑油の加速劣化は初期段階（RPVOT 残存率約 75%）までとし、調合した酸化防止剤の補給を 3 回実施したところ、RPVOT 残存率の繰り返し回復が可能であることを実証した。ドラム缶容器に潤滑油を補充した後、防せい剤が金属表面に吸着し油中の防せい剤の量が減ったため、試験スタート時の油の RPVOT 残存率は一時的に高くなったと考えられる。また、同一のタービン油で RPVOT 残存率 25%以下まで強制劣化させた時はスラッジ（油劣化物の析出）が確認されたが、劣化と延命の繰り返し試験をしている間は、スラッジの発生は確認されなかった。繰り返し試験終了後の油を冷蔵庫で保管しても析出物は確認されなかったことから、添加剤補給を定期的に補給することで潤滑油の機能を回復させ続け、スラッジの発生を抑制できると考えられる。

潤滑油の劣化とシリカを用いた酸成分除去による再生及び添加剤補給を繰り返し実施した結果を Fig. 7 に示す。この試験では、酸成分除去を評価するために、RPVOT 残存率 25% 以下になるまで加速劣化させた油を再生させた。この時の再生処理の判断指標は、色相が透明になること、酸価が 0.1 mgKOH/g 未満になることとした。3 回の再生において、色相を透明にすると酸価が 0.1 mgKOH/g 未満になり、酸化防止剤の補給で RPVOT 値が回復した。再生前後の潤滑油を赤外分光分析したところ、劣化油ではカルボニル基の吸収ピークが確認されたが、再生処理した油では 1~3 回目ともこのピークが消失し、新油同等になっていた。従って、潤滑油の繰り返し再生が可能で見込みを得た。

### 4. おわりに

今回提案するオンサイトでの潤滑油の延命/再生について、添加剤補給と酸成分除去を組み合わせる方法を紹介した。試験の結果から、潤滑油の RPVOT 残存率が低くならないように、定期的に、添加剤補給を実施することで RPVOT 残存率を高めに維持すること、及び添加剤補給の何回かに一度、老廃物が蓄積した段階でシリカを用いて酸成分を除去することで酸価を新油相当に戻し、添加剤補給による効果を高めるというプロセス案を策定し、潤滑油の延命/再生が可能で見込みを得た。

### 文献

- 1) ASTM D2272, Standard Test Method for Oxidation Stability of Steam Turbine Oils by Rotating Pressure Vessel.
- 2) ASTM D4378, Standard Practice for In-Service Monitoring of Mineral Turbine Oils for Steam, Gas, and Combined Cycle Turbines.
- 3) A.Yano, S. Watanabe, Y. Miyazaki, M. Tsuchiya, & Y. Yamamoto: STLE Tribology Transaction, 47, 1 (2004) 111.
- 4) 桜井：潤滑油の物理化学，幸書房（1974）149.
- 5) 藤田：燃料・潤滑油及び添加剤の特性と分離・分析技術，技術情報協会（1996）207.

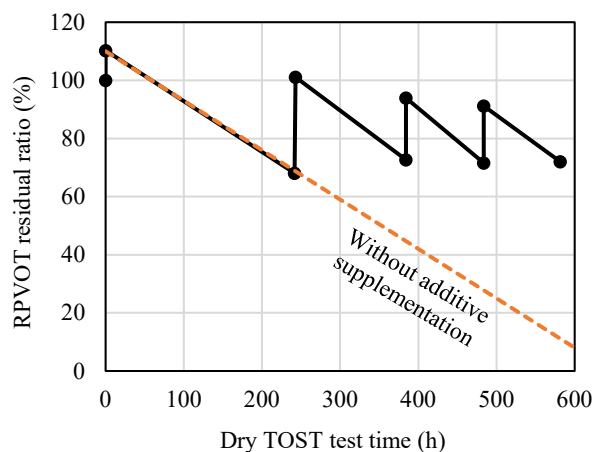


Fig. 6 Change in RPVOT residual ratio by oil degradation and additive supplementation

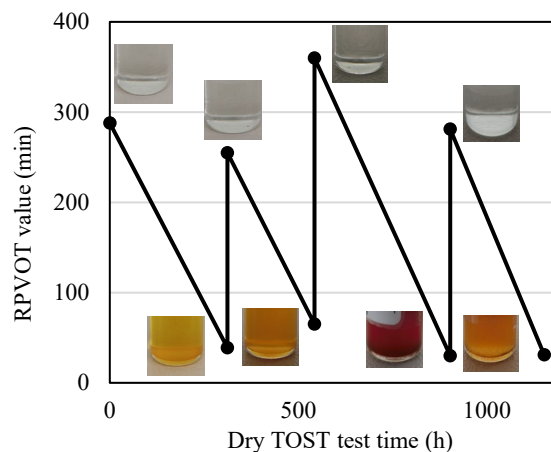


Fig. 7 Repeated oil degradation and its regeneration by acid component removal using silica