

灯油의 變質에 關하여

李 斗 讚

〈新技術開發研究所 所長〉

灯油는 변질하여도 외관적으로는 큰 변화를 볼 수 없기 때문에 안정된 물질로 생각하기 쉽다. 그러나 保存環境이 적절하지 않으면 灯油는 변질하기 쉽고, 燃燒機器에 사용하는 데 있어 부적당할 때도 생긴다. 省에너지 및 省資源이 강조되고 있는 때이므로 그 보존에는 충분한 배려를 하여야 한다. 또한 장기간 보존된 灯油를 사용할 때에는 미리 어떤 방법으로든 變質度를 점검해 둘 필요가 있다.

1. 머리 말

灯油는 原油蒸溜를 할 때 휘발유와 輕油의 中間溜出油로서 얻어지는데, 파라핀系 炭化水素가 주체를 이루고 있다. 그 沸点範圍는 용도에 따라 다소 다르지만, 150~250℃의 성분이 주체이다.

灯油는 주로 일반 가정용의 각종 난방기구나 給湯機器 및 농업용 發動機와 보일러 등의 연료로 사용되고 있다. 灯油는 1호와 2호로 대별되고, 일반 가정용으로서는 보다 精製되고 高沸点成分이 적은 (95% 溜出溫度가 280℃ 이하) 1호灯油(白灯油)가 사용되고 있다.

灯油는 적절치 못한 환경 하에서 장기간 보존하면 劣化하여 變質灯油가 된다는 것은 잘 알려진 사실이다. 이러한 變質灯油(특히 변질도가 높은 灯油)를 연소기에 사용하면 타르, 그을음 및 나쁜 냄새 등의 생성량이 증대하여 연소기의 불량원인이 되는 경우가 있다.

2. 變質灯油의 組成

變質灯油에 있어서 그 초기의 것은 외관상 거의 변화를 찾아 볼 수 없다. 그러나 이 시기의 灯油 中에는 별

써 過酸化物(하이드로퍼옥사이드)이 생성되어 있다. 또 변질이 다소 진행한 것에 있어서는 過酸化物 이외에 酸性成分이 檢知된다. 변질도가 더욱 높은 灯油 中에는 이들 성분 외에 高分子量化한 갈색의 粘着性物質이 함유되어 있다. 이 단계의 灯油는 일반적으로 착색하고 있는 경우가 많다.

이러한 灯油의 변질은 다음과 같은 과정으로 진행되는 것으로 생각되고 있다. 즉 灯油(炭化水素)에 열 또는 빛이 작용하면 炭化水素(RH)에서 水素라디칼H·가 떨어져 래디칼R·를 생성한다. 이 래디칼에 酸素가 작용하여 퍼옥사이드 래디칼ROO·를 생성한다. 다시 이 래디칼에 未反應의 炭化水素가 반응하여 過酸化物 RO-OH와 래디칼R·를 생성한다. 이들의 생성물이 劣化의 선도적 역할을 맡아 水酸基, 알데히드基, 카르복실基, 에스테르基 등을 연달아 생성한다.

또 그 사이에 분자의 절단이나 분자끼리의 결합에 의한 高分子量化가 일어난다. 이러한 변질과정에서의 각 단계의 진행정도는 보존환경(즉 劣化촉진요인인 酸素, 熱, 紫外線, 물 등의 정도)에 의하여 다르다. 따라서 變質履歷이 상이하면 각 변질성분의 생성률도 달라진다.

예컨대, 酸性성분을 많이 생성하고 있는 灯油라도 粘着成分의 함유량이 극히 적을 때가 있고, 또는 이것과 반대의 경우도 있다. 따라서 灯油의 劣化의 정도를 조사할 때에 이들의 변질성분의 1 성분만의 함유량을 점검하는 것만으로는 결코 충분치 않다.

3. 變質灯油의 檢知方法

灯油의 변질도는 前述한 過酸化物, 酸性成分, 粘着性物質 등의 변질성분의 함유량으로 알 수 있다. 過酸化物

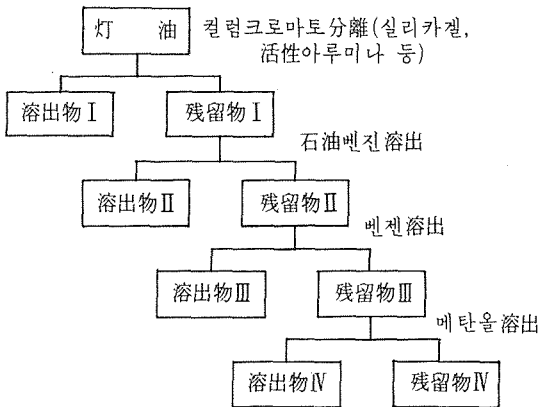
의 함유량은 過酸化物(ASTM D1563)로서 측정된다. 灯油 속의 活性酸素의 함유량을 나타내는 값으로서, 試料(灯油) 1 kg에 대한 活性酸素의 밀리몰數 혹은 밀리當量數로 표시된다. 定性的으로는 沃化칼륨水溶液과 灯油를 混合振盪시켜 沃化칼륨水溶液의 변색에서 過酸化物의 존재를 檢知할 수가 있다.

酸性成分에 대해서는 全酸価(KS M2118) 즉 試料(灯油) 1 g 속에 함유되는 全酸性成分을 中和하는데 필요한 水酸化칼륨의 밀리그램數에서 그의 함유량을 알 수가 있다.

粘着性物質의 분석에는 KS M2041에 石油製品 實在 檢試驗法으로 규정되어 있다. 시료를 規定溫度 및 規定流量의 공기 또는 수증기로 증발시킨 후의 殘留物의 重量으로 檢分(粘着性物質에 대응)을 구하도록 되어 있다.

또한 粘着性物質의 간편한 측정방법으로서 컬럼크로마토법이 있는데, 이 방법의 操作手順을 (그림-1)에 보였다.

〈그림-1〉 變質灯油의 컬럼크로마토分離操作



灯油 속에 粘着性物質이 함유되어 있으면 (그림-1)의 조작으로 얻어지는 溶出物 IV의 溶劑를 증발시키면 蒸發殘物로서 粘着性物質이 얻어진다. 또 溶出物 III의 蒸發殘物 속에도 粘着性物質이 함유되는 수가 있다. 이들 蒸發殘物의 重量에서 粘着性物質의 함유량을 알 수가 있다.

한편 變質灯油의 簡易的인 檢知法도 실용화되어 있다. 그 중의 하나에 플라스틱製 용기내에 산성성분으로 변색하는 試藥(水溶液)이 들어 있고, 그 용기내에 灯油를 빨아 들어 混合振盪하여 試藥의 변색(녹색에서 황색)의 유무를 검사하도록 되어 있다. 이 檢知法으로 어느 정도 이상(全酸価 0.02 이상)의 變質灯油를 쉽게 식별할 수 있다.

또 하나의 檢知法은 檢知管으로 變質 灯油 속의 過酸化物과 粘着性物質을 檢知하도록 되어 있다. 즉 플라스틱의 컬럼내에 過酸化物에 의해 변색하는 試藥을 그裏面に 바른 活性아루미나가 充填되어 있어서 그의 한쪽을 灯油 속에 약 1분간 담근다.

過酸化物이 함유되어 있으면 充填劑의 끝이 황색으로 변한다. 또 粘着性物質도 함유되어 있으면 粘着性物質에 의한 착색이 過酸化物에 의한 변색과 겹쳐서 갈색으로 착색한다. 이 着色部의 길이는 이들 變質성분의 함유량에 대략 비례하기 때문에 變質정도도 측정할 수 있게 되어 있다.

4. 灯油의 變質防止要領

灯油의 劣化를 방지하기 위해서는 酸素, 빛(특히 자외선), 熱, 물 등의 劣化촉진요인의 영향을 될 수 있는 한 제거한 상태로 보존하여야 한다. 그러나 현실적으로는 일반 가정에서 반드시 이러한 상태로 보존되어 있지 않기 때문에 장기간 보존된 灯油에 대해서는 變質되어 있는 경우가 많다. 특히 용기에 直射日光이 쏘이는 장소에서 보존하면 灯油는 단기간에도 變質하므로 주의를 요한다.

일반 가정에서 灯油를 안전하게 보존할 때, 金屬製의 캔(18ℓ 들이의 石油캔)에 灯油를 충분히 채워(캔 속의 공기량을 감소시킨다) 마개를 하여 가끔씩 찬 곳에 보존하는 것이 바람직하다. 폴리製容器的 경우에는 자외선을 차단할 수 없으므로 되도록 冷暗所에 보존하여야 한다.

灯油의 變質을 방지하는 방법으로서 灯油에 安定劑를 첨가하는 것도 생각할 수 있다. 그러나 아직까지는 방지효과가 크고 연소기기에 惡影響을 미치지 않을 뿐만 아니라 인체에 해가 없고, 값이 싼 安定劑를 찾지 못한 것이 현상이다. *