

日本 석유제품의 품질과 규격(Ⅱ)

3. 화학적시험에 의한 규격항목

(1) 殘溜炭素(Carbon Residue)

석유제품의 주요 구성요소인 탄화수소는 탄소원자와 수소원자로 이루어져 있고, 그 구조는 C-C결합, 또는 C-H결합으로 조립된다.

석유제품을 고온으로 가열하면 열화학적 반응에 따라, 탄화수소는 C-C결합이나 C-H결합이 단절, 또는 더욱 긴밀히 결합하는 등의 반응을 일으킨다. 이것을 熱分解, 熱重合이라고 하고 반응의 진행상태에 따라 炭狀의 탄화물이 남게된다. 이 반응에 산소, 또는 공기가 더할 경우 연소반응으로 진행하고 완전연소함에 따라 탄화물도 이산화탄소(CO₂)와 수증기(H₂O)로 된다.

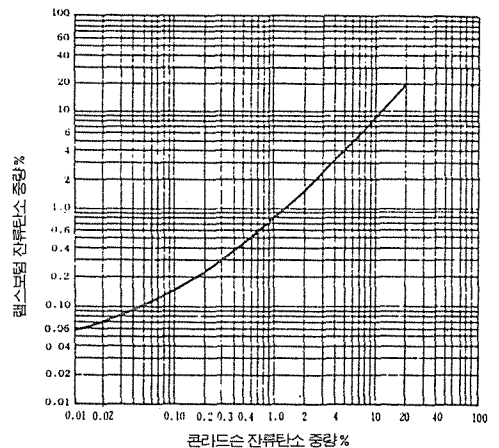
殘溜炭素의 計量표시는 콘라드슨법에 따라 규정조건으로 석유제품을 공기에 접촉시키지 않은 상태로 가열하고, 열반응에 따라 증발한 탄화수소증기는, 연소시켜 제거하고 마지막으로 남아있는 탄화물의 量을 重量%로 표기한다. 이 열반응에 의한 탄화경향은 석유제품의 종류, 조성에 따라 다르나 일반적으로 파라핀계油는 나프텐系보다도 잔류탄소분이 많고 반대로 비등점 및 점도가 낮을수록, 혹은 精製度가 높을수록 잔류탄소분은 적게 된다.

잔류탄소시험은 차음에 내연기관에 쓰이는 윤활유의 카아본생성의 정도를 비교하기 위해 고안되었으나 윤활유의 기능이 복잡하고 생성 카아본량이 잔류탄소에 비례하지 않아 현재는 윤활유의 정제도를 판정하는 척도로 사용된다.

한편 경유나 증유에서는 기름의 코우크스화의 정도가 잔류탄소와 관련성이 있고 디젤연료의 연소실에서의 카아본생성량도 잔류탄소와 관계가 있다. 석유코우크스는 그 제조할 때의 熱經歷은 콘라드슨법과 비슷하고, 原料油의 잔류탄소분과 석유코우크스의 收率은 상관관계가 있다.

殘溜炭素分の 시험방법은 콘라드슨법과 램스보텀법이 있다. 이 두방법은 <그림-1>과 같은 관계가 있다. 램스보텀법은 精度가 좋으나 조작이 번거롭다.

<그림-1> 콘라드슨 殘溜炭素와 램스보텀 殘溜炭素의 關係圖



日本工業規格의 「JIS K2270 원유 및 석유제품 잔류탄소 분시험방법(콘라드슨法)」으로 한다.

한편, 경유와 같이 특별히 적은 잔류탄소를 측정할 때는

미리 증류하여 90%까지 유출유(溜出油)를 제거하고, 남은 10%의 잔류탄소분을 측정한다. 이 경우 측정결과에 10% 잔유를 부기하여 일반적인 방법과 구별한다. 잔류탄소(10% 殘油)의 측정은 측정의 精度을 높이는 데도 효과적인 방법이다.

(2) 灰分(Ash)

석유제품을 연소시켰을 때에 수반되는 殘留物을 重量%로 표기하고 그것을 灰分이라한다.

석유제품은 거의가 탄화수소에서 이루어 졌다고 하나 그 가운데는 鐵·銅·硅素·나트륨·바륨·니켈·바나듐 등의 여러 금속화합물이 함유되어 있다. 이들이 원유가운데 남아 있을 경우, 제조과정중에 뒤섞이는 경우도 있으나 이러한 무기물질이 灰分이 된다. 그러나 회분을 시험할 때는 석유제품을 연소시키기 때문에 꽤 높은 온도가 되고, 금속鹽의 형태에 따라 휘발소산(消散)하는 것도 있다. 따라서 灰分の 양이 석유제품 가운데 무기물질의 전량을 나타낸다고는 할 수 없다. 시험조건에서 남은 金屬鹽이 灰分으로 표기된다.

灰分이라는 것은 일반적으로 文字에서 볼때 희다고 생각되나, 실제로는 금속염이 산화된 형태이기 때문에 석유제품의 灰分은 갈색·흑색·백색이 혼합된 것이다.

석유제품은, 제조과정중에, 혹은 저장할때, 특이하게 많은 녹(鏽)등이 혼입된 경우를 제외하고, 회분은 미량으로 거의 문제가 되지 않으나, 첨가제가 들어있는 윤활유는 품질을 추정하는 데 하나의 수단이 된다. 보통 첨가제가 들어있는 윤활유는 회분이 되는 무기질을 黃酸鹽으로 定量하는 黃酸회분시험방법을 사용한다. 또한 그리이스는 금속석이 들어있기 때문에 灰分을 定量하는 것이 보통이나 별도의 시험방법을 정하고 있다.

시험방법은 「JIS K2272 원유 및 석유제품의 회분과 黃酸灰分 시험방법」과 「JIS K2220 그리이스」에 규정되어 있다.

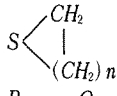
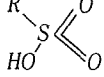
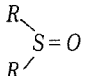
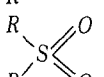

(3) 硫黃分(Sulfur Content)

석유제품은 다소간 유황화합물을 포함하고 있다. 이것은 原油에 유황분이 있기 때문이다. 이 유황분이 많을 경우에는 유해하기 때문에 정제과정중에 여러가지 방법으로 脫黃한다. 그러나 다양한 형태의 유황화합물을 함유하고 있기 때문에 완전히 탈황하기는 경제적으로 어려운 실정이다. 유황화합물을 제거하는 것을 “脫黃”이라 하고 어떤 유황화합물을 해가 적은 유황화합물로 만드는 것을 스위트닝(Sweetening)이라 한다.

경질석유제품에서 유황화합물은 종래부터 중요시 되어, 脫黃法, Sweetening法이 상당히 발달하고 여러 방법이 개

발되어 정유공장에서 사용되고 있으나 최근에는 重油가 연소할때 발생하는 이산화유황(SO₂)에 의한 공해문제로, 실용상으로는 문제가 없더라도 공해때문에 重質연료유中 유황함유량에 대해서 엄격하게 규제 되고, 중유탈황의 실시와 함께 저유황원유의 수입을 계속하고 있다.

석유제품 가운데서 유황분은 다음과 같은 형태로 포함하고 있다.

유리유황	S	Free Sulfur
황화수소	H-S-H	Hydrogen Sulfide
메르캡탄	H-S-R	Mercaptan
황화알칼	R-S-R	Alkyl Sulfide
이황화알칼	R-S-S-R	Alkyl Disulfide
환상황화물		Cyclic Sulfide
설포닉		Sulfonic Acid
알킬설포노사이드		Alkyl Sulphoxide
설포논		Sulfone
티오펜		Thiophen

석유제품의 유황분은, 全硫黃分(Total Sulfur)을 重量%로 표시한다. 이 방법은 滴定法과 重量法이 널리 이용된다. 석유제품 가운데는 全硫黃分 이외에 앞에 기술한 특정의 유황화합물에 대해 그 함유량이 규제받는 것도 있다.

예를 들면 메르캡탄유황에 대해서는 닥터 시험법으로 定性試驗을 걸치기도 한다. 석유제품을 닥터液(Na₂PbO₄)과 잘 혼합하여 흔들었을 때 닥터液층이 검게되면 黃化수소가 있음을 나타내고, 노랑거나 갈색으로 변하면 메르캡탄이 있음을 나타낸다.

닥터액층이 검게 변했을 경우, 黃化수소를 제거한 다음에 다시 닥터액과 함께 흔든다. 유백색에서 암색으로 변하면 메르캡탄硫黃, 단체유황(團體)의 존재를 나타내는 것이다. 닥터액층에 변화가 없을 때는 분말유황을 첨가하여 흔들어서 섞는다. 분말유황이 변하면, 메르캡탄만이 있음을 보여주는 것이다. 이 닥터시험법에 의해 불합격으로 판정된 메르캡탄유황은, 석유제품의 분자량에 따라 다르나, 0.0004~0.0006重量%가 한계다. 메르캡탄 유황은 석유제품 가운데 특히 등유, 가솔린에서 문제된다. 악취나 금속부식, 혹은 가솔린에서의 가연효과(加鉛)점에서 나쁜 영향이 있으나 닥터시험에서 한계점 가까이에서는 거의 영향은 없으며

석유제품의 정제도에 하나의 기준으로서 의의가 있다.

석유정제과정상에 全硫黃, 메르캅탄 이외에 개개의 유황 화합물을 측정하는 것이 필요한데, 자외선分光분석, 적외선분광분석 등의 기타 시험기기의 개발에 의해 많은 시험법이 발표되었다.

日本공업규격은「JIS K 2541 원유 및 석유제품 유황분시험방법」, 「JIS K 2240 액화석유가스의 유황분시험방법」, 「JIS K 2301 연료가스 및 천연가스의 분석시험방법」의 유황분 시험방법, 「JIS K 2276 항공연료유 시험방법」의 닥터 시험 및 메르캅탄유황분시험방법, 「JIS C 2101 전기절연유 시험방법」의 부식성유황시험방법이 있어 여러 석유제품의 유황분시험방법이 정해져 있다.

4) 中和價(Neutralization Number)

석유제품가운데 특히 운환유의 산성성분이나 염기(鹽基)성 성분의 양을 알기위해 中和價를 측정한다. 中和價란 酸價와 염기가를 총칭하는 것으로 다음과 같이 분류된다.

- a. 全酸價 : Total Acid Number
- b. 強酸價 : Strong Acid Number
- c. 全鹽基價 : Total Base Number
- d. 強鹽基價 : Strong Base Number

酸價의 측정은 1g의 시료에 포함되어 있는 산성성분을 中和하는데 필요한 水酸化칼륨(KOH)의 量을 mg의 단위로 표시한 수치이고, 鹽基價는 1g의 시료에 함유되어 있는 鹽基性성분을 중화하는데 필요한 酸과 水酸化칼륨(KOH)의 量을 역시 mg로 표시한 수치를 말한다. 強酸(強鹽基)價는 무기산(鹽基)性成分을 표시하는 것으로 보아도 무방하다.

석유제품중에는 유기산, 페놀화합물, 락톤등의 산성성분과, 유기염기, 아미노화합물의 염기성분이 있어 黃酸(H₂SO₄)이나 가성소다(NaOH)가 남아 있기도 하다. 이러한 산성성분, 염기성성분의 측정은 주로 운환유의 품질검사로 사용되기 때문에 強酸(강염기)價는, 정제처리의 수단으로, 全酸價는(全鹽基), 운환유의 사용전후의 中和價를 측정하여 석유제품의 상대적품질의 변화를 아는 것이 목적이었다. 그러나 최근에는 각종의 첨가제가 발달하여 이 가운데는 상당히 높은 산가를 갖는 것, 또는 兩性을 나타내는 것이 있어 가치판정의 자료로는 될수 없다.

시험방법은「JIS K 2501 석유제품中和價시험방법」의 指示藥滴定法, 電位差滴定法 및 過鹽素酸法, 「JIS K 2276 항공연료유시험방법」의 全酸價시험방법, 「JIS C 2101 전기절연유시험방법」의 전산가시험방법이 있다. 상술한 전위차滴定法은 2개의 전극에서 발생하는 發電力을 이용하는 것에 따라 滴定의 終點을 구하나, 산성·염기성성분이 복잡하여, 滴定용매로 톨루엔·알콜·물의 혼합용매를 사용하기 때문에, 수용액 中和滴定과 달라 명료한 변곡점을 얻기 어

렵다. 이 경우 堊정의 전위차(PH)을 나타낼 때를 중점으로 한다. 指示藥滴定法과 電位差滴定法의 결과는 반드시 일치하지 않는다. 全鹽基價는 전위차滴定法 및 過鹽素法에 따라 측정가능하다.

5) 反應(Reaction)

석유제품은 일반적으로 중성이다. 그러나 극히 일부, 정제과정에서 黃酸이나 가성소다 등을 사용하기 때문에, 정제의 여하에 따라 산성이나 알칼리성을 나타낼 가능성이 있다. 그 때문에 안정적으로 그것을 조사하기 위한 반응시험이 행해져 왔으나 이 시험에서 말하는 산성이나 알칼리성은 酸價나 鹽基價의 수치와는 직접 비례하지는 않는다.

시험방법은「JIS K 2252 석유제품 반응시험방법」이다.

4. 특수시험에 의한 규격항목

(1) 腐蝕(Corrosion)

석유제품은 거의가 금속과 접촉하고 있기 때문에 부식되지 않도록 해야한다. 석유제품에 함유되어있는 불순물 가운데 금속에대한 부식성물질은, 산성물질, 알칼리성물질 및 부식성유황이다. 산성물질인 나프텐酸은 상당히 강력한 부식성을 나타내나 이 나프텐산은 특수한 원유에 있기 때문에 일반적으로는 산성물질이나 알칼리성물질에 따라 나타나는 부식은 일어나지 않는다. 따라서 석유제품의 금속부식성을 논할 때는 부식성유황의 유무가 문제된다. 부식성유황은 遊離硫黃, 黃化水素, 메르캅탄, 2黃化物, 多黃化物등이다. 부식의 발생이나 그 정도는 부식성물질이 같더라도 상대금속의 종류에 따라 다르기 때문에 각종의 금속에 대한 부식을 조사하는 방법이 있으나 銅版에 대한 부식도를 측정하는 것이 일반적이다. 동판부식시험방법은 JIS에 정해져 있다.

부식성유황화합물은 대부분 정질유에 존재한다. 이러한 정질유황화합물은 가성소다(NaOH)로 세정한다든가 다른 적당한 정제처리로 제거하기도 하고, 혹은 부식성이 적은 다른 황화물로 변화시키는 것이 비교적 용이하기 때문에 이 시험은 정제도를 가능하는 기준이 될때도 있다. 운환유나 증유에서는 부식시험이 갖는 의의는 매우 크다.

「JIS K 2513 석유제품 동판부식시험방법」은, 그리이스·전기절연유·방향족제품·액화석유가스(LPG)을 제외하는 석유제품에 적용되며 燐법과 시험관法의 2가지가 있다. 전자는 제트연료유, 항공가솔린에 적용되고, 후자는 기타 석유제품에 적용된다. 研磨한 동판을 시료中에 가라앉히고 규정온도·규정시간후에 동판의 변색정도를 ASTM동판부식표준과 비교하여 <表-6>와 같이 변색번호로 표시한다.

〈表-6〉 동판부식 분류표 (JIS K 2513)

변색번호	변색정도	적	요
연 마 된 시 험 관		동판부식표준에는 연마된 동판면의 상태를 참고하나 전혀 부식성이 없는 시료 일지라도 시험후에 동판이 원래 상태로 유지되지 않는다.	
1	약간변색	1a	엷은 오렌지색(잘 닦은 동판과 거의 같은색) 1b 짙은 오렌지색
2	중간정도로 변 색	2a	핑크색 2b 紫色이 도는 엷은 핑크색 2c 오렌지색이 도는 짙은 핑크색 또는 자색이 도는 청색등의 多色 모양 2d 엷은 황금색이 도는 銀色 2e 黃銅色 내지 황금색
3	질게 변색	3a	황동색 바탕에 赤茶色 모양 3b 赤과 綠色이 함께 있는 多色 모양(공작모양)
4	부 식	4a	부식을 알수 있을 정도의 녹색이 도는 청자색 내지 흑색 4b 연필심과 같은 흑색(광택이 없는 흑색) 4c 광택이 있는 흑색

이 표가운데의 적요란과 같이 부식시험에 의한 변색은 12종류로 세분되다. 변색정도로부터 부식성물질을 추정하려는 각종의 검토결과가 발표되고 있으나 정확한 것은 없다. 일반적으로 1a는 시료중의 용해산소에 따른 산화이고 遊離 유황을 제외한 부식성유황에 의한 변색은 2d이하로 나타나며 유리유황은 4가지 변색을 보여주고 있다.

그러나 석유제품중에는 미량의 각종부식물질에 의한 부식도(腐蝕度) 상승작용도 있으므로 변색정도로 부식성물질을 추정하는 것은 곤란하다.

그리이스의 동판부식시험법은「JIS K 2220 그리이스」에 정해 있고 A法(室溫·24시간 방치)와 B法(100°C·24시간 방치)의 2가지 法이 있으며, 시험결과는 동판의 녹색, 또는 흑색변화의 유무로 표시한다.

방향족제품은 최근에는 석유화학제품이 많지만 이전에는 석탄의 타르에서 생산되어, 현재까지도 부식시험은 석유제품과 다른 방법을 쓰고 있다. 시험방법은「JIS K 2421 벤젠류

시험방법」에 정해져 있다.

방법은 동판을 시료가 들어있는 시험관에 넣어 60°C에서 1시간 동안 방치한 후의 변색정도를 5단계로 세분하여 표시하고 있다.

(2) 實在검·潛在검 (Existent Gum & Potential Gum)

가솔린이나 제트연료유와 같은 경질연료유는 휘발성도 비교적 높으나 그것을 고온으로 가열하고 그위에 공기나 수증기를 불어넣어 강제적으로 증발시켰을 때, 미량의 불휘발성 잔유물이 남을 수가 있다. 이 불휘발성잔유물을 검(Gum) 質이라 한다. 이 검質에는 가솔린이나 제트연료유 가운데 처음부터 함유되어 있는 것과, 저장중에 생성된 것이 있다. 전자를 實在검이라 하고, 저장중에 생성되는 검質과 實在검을 합한 전체검質을 潛在검이라 한다.

실재검에 정해진 시험조건에 따라서 고온으로 가열한 시료에 가열공기(자동차 가솔린, 항공가솔린에 적용), 또는 수증기(제트연료유에 적용)을 불어넣어 시료를 증발시켰을 때, 증발하지 않고 남은 불휘발성잔유물의 量을, 시료 100 ml당 mg으로 표시한다.

잠재검은 정해진 조건으로 산소와 시료를 봉입한 용기를 일정시간 가열하여 시료의 검생성을 촉진시킨 후, 검質을 실재검의 측정과 같은 방법으로 정량하여 표시한다.

가솔린 중에는 2중결합이나 3중결합을 갖는 탄화수소를 함유하기도 해 이들 화합물은 공기에 접촉되면 酸化重合을 일으킨다. 더욱이 이 작용은 금속과의 접촉으로 격렬해져, 가솔린불용해성의 타르狀의 검質이 板出된다.

이 검質은 고열부에 접촉하여 락카을 만들어 가솔린탱크, 氣化器노즐, 흡입변등에 퇴적하여 각종의 장애를 불러 일으킨다. 실재검은 사용시의 검質量을 나타내고, 잠재검은 저장중에 생긴 검質의 추정척도가 된다. 항공가솔린, 제트연료유의 경우, 그 특수성으로 잠재검은 연료의 산화안정성을 평가하는 하나의 방법으로 쓰이고 있다.

한편 가솔린의 잠재검의 측정시, 옥탄가 향상제로 첨가하는 4에틸납과 4메틸납이 酸化鉛(PbO)으로 침전하므로, 증발전에 침전물을 여과시키고 秤量하여 침전량으로 표시하기도 한다.

시험방법은「JIS K 2261 가솔린 및 항공연료유 실재검 시험방법」과「JIS K 2276 항공연료유 시험방법」의 산화안정도시험방법이다.

(계속) 朱 珽彬

분수없는 소비생활 국민경제 좀먹는다