

폐윤활유 불법혼입 C중유 물성 분석

임영관^{1,*} · 이재민^{1,2} · 김완식¹ · 이정민¹

¹한국석유관리원 석유기술연구소, ²충북대학교 화학공학과

Analysis of Illegally Mixed Used Lube Oil in Bunker C

Young-Kwan Lim^{1,*}, Jae-Min Lee^{1,2}, Wan-Sik Kim¹ and Jeong-Min Lee¹

¹Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

²Dept. of Chemical Engineering, Chungbuk National University

(Received August 5, 2018; Revised September 20, 2018; Accepted September 24, 2018)

Abstract – Bunker C is used in heavy-lift ships, furnaces, and boilers for generating heat, and power. Bunker C has only four regulations for quality standards and is rarely inspected in Korea. For these reasons, other oils such as used lubricant oil are commonly blended with Bunker C. This illegal mixture of fuel can damage the boilers, engines and affect the environment adversely. In this study, we investigate the fuel properties and perform atomic analysis of illegal Bunker C blended with used lube oil. The test results show that higher quantities of used lube oil in Bunker C have higher flash points, total acid numbers, copper corrosion, solid contamination, and metal components. Further, increasing quantities of used lube oil in Bunker C cause lower viscosity, sulfur, and V content. However, adequate sample (approximately 1 L) is needed to evaluate presence of adulterants in Bunker C, we attempted the SIMDIST analysis. In the SIMDIST chromatogram, the used engine oils are detected for longer retention times than Bunker C owing to the high boiling point. We also quantitatively analyzed the lube oil content using SIMDIST.

Keywords – bunker C(C중유), used lube oil(폐윤활유), illegal mixing(불법 혼입), SIMDIST(고온시물레이 션증류시험)

1. 서 론

국내 4개 정유사(SK에너지, GS칼텍스, 현대오일뱅크, S-Oil)에서는 원유를 정제하여 다양한 석유제품을 생산하고 있는데, 제품별 차지하고 있는 비중이 대략적으로 경유 30%, 나프타 22%, 휘발유 14%, 항공유 13%, 중유 C 6%, 아스팔트 3%, LPG 2%, 윤활기유 2%, 용제와 중유 A, B 등이 1% 미만을 보이고 있다[1]. 정유사에서는 해외에서 수입한 원유에서 고가의 경질유(휘발유, 나프타, 경유 등)를 많이 생산할수록 수익이 많이 받

생되기 때문에 기존에 30% 내외로 많은 양을 차지하고 있던 고비점 물질인 잔사유(중유 등)를 고도화 공정(Residue upgrading process)을 통해 경질유로 전환하고 있다[2]. 중유는 원유로부터 LPG, 휘발유, 등유, 경유 등을 증류하고 남은 기름으로, 주로 디젤기관이나 보일러 연료, 화력발전용으로 사용되는 고비점 연료이다. 중유는 등유나 경유에 비해 증발하기 어려워 쉽게 연소되지 않는 단점이 있지만, 발열량이 석탄에 비해 약 2배나 되고, 열효율도 뛰어나다[3]. 또한 석탄에 비해 연소 후 재가 없으며, 불을 붙이기 수월하고, 액상연료이기 때문에 수송, 저장이 용이하고 가격이 경제적인 편이다. 중유의 생산비중이 점차 낮아지고 있지만, 이러한 다양한 장점 때문에 여전히 산업체 등 많은 분야에서 사용되고 있다.

중유는 고비점 연료이기 때문에 타 유종에 비해 밀도

*Corresponding author: yklim92001@yahoo.co.kr

Tel: +82-10-7534-0607, Fax: +82-43-240-7997

<http://orcid.org/0000-0002-2282-8058>

© 2018, Korean Tribology Society

Table 1. Specification of bunker fuel

	Bunker A	Bunker B	Bunker C
Flash Point (°C)	↑ 60	↑ 65	↑ 70
Kinematic Viscosity (50°C, mm ² /s)	↓ 20	↓ 50	540
Pour point (°C)	↓ 5	↓ 10	-
Residue carbon content (wt%)	↓ 8	↓ 12	-
Water & Sediment (Vol%)	↓ 0.5	↓ 0.5	↓ 1.0
Ash (wt%)	↓ 0.05	↓ 0.10	-
Sulfur (wt%)	↓ 2.0	↓ 3.0	↓ 4.0

와 점도가 높다. 따라서 사용목적에 맞게 A중유, B중유, C중유로 구분하며, A중유와 B중유는 C중유에 경유유분을 일정비율 혼합하여, 밀도와 점도를 낮춘 연료이다. 또한 중유에는 황분 함량이 높는데, C중유에 비해 A중유와 B중유는 황분 함량을 낮게 관리하고 있다 (Table 1)[4].

자동차용 연료(휘발유, 경유)는 품질기준 항목이 많으며, 엄격하게 관리되고 있는 반면, 중유는 품질기준이 자동차용 연료에 비해 적으며, 대부분 생산단계(정유공장, 저유소 등)에서 품질검사가 이루어지고 있다.

최근 유가의 상승, 폐자원의 처리비용 등에 따라 중유에 부생연료, 폐유 등 다양한 형태의 물질을 불법으로 첨가하고 있으며, 해상 면세 중유가 국내로 불법으로 들어와서, 경유와 혼합해 C중유보다 가격이 비싼 A중유로 둔갑, 판매되고 있는 사례가 보도되었다[5].

실제적으로 중유에 저비점 물질인 부생연료유 등을 혼합함으로써 보일러 화재로 이어지는 경우가 발생되며, 저질의 폐유를 불법 혼합시킴으로써, 보일러 등 설비의 부식, 노즐 막힘현상 등의 문제를 발생시키고 있다[6].

본 연구에서는 C중유에 타 유종(폐윤활유)을 일정비율로 혼합할 경우, 품질규격만으로는 불법 석유제품 여부를 판단하기는 힘들지만, 이들 폐윤활유가 혼합된 C중유의 물성이 어떻게 변화되는지를 확인하였으며, 이들 폐윤활유의 불법 혼합여부를 확인하기 위해 SIMDIST (simulated distillation) 분석을 시도하였다.

2. 연구방법 및 내용

2-1. 사용 엔진오일 및 C 중유 시료

본 연구에서 사용한 C중유는 현대오일뱅크㈜의 제품

을 사용하였으며, 폐윤활유는 20,000 km를 주행하고 회수된 사용엔진오일(SK 루브리컨츠사의 ZIC, 5W30제품)을 사용하였다. C중유에 폐윤활유를 1:1, 2:1, 1:2 비율로 혼합하여 연구를 진행하였다.

2-2. 시료 물성 분석

2-2-1. 인화점, 동점도, 물과 침전물, 고형불순물 및 황분 분석

인화점은 TANAKA사의 APM-7 기기를 사용하였으며, KS M ISO 2719 방법(B법)에 따라 분석하였다[7]. 70 mL의 시료를 밀폐된 시료용기 속에서 250±10 rpm 속도로 교반하면서 분당 1.0~1.5°C의 속도로 승온시켜, 시험불꽃에 시료의 증기를 노출시켜 인화되는 최저온도를 측정하였다.

동점도(kinematic viscosity)는 Herzog사의 HMV427의 NTC 5(2663) 유리제 모세관식 튜브를 이용하여 50°C에서 ASTM D 445 방법에 따라 측정하였다[8]. 모세관식 튜브에는 3개의 벌브(bulb)가 있으며, 벌브 사이에 감지센서가 있어 시료 약 15 mL를 흡입 상승시킨 뒤, 시료가 중력에 의해 하강하는 시간을 이 센서로 감지함으로써 동점도가 측정된다.

물과 침전물은 KS M ISO 9030시험방법에 따라 실시하였다[9]. 시료 50 mL와 톨루엔 50 mL를 혼합한 뒤, 상대원심력이 600인 원심분리기를 이용하여 10분 동안 회전시킨 후, 눈금 시험관 밑부분의 수분 및 침전물 부피를 측정하였다.

고형불순물은 DIN EN 12662시험방법을 모방하여 실시하였다. 시료 5 g을 톨루엔 100 mL에 녹인 후, 맨브레인 필터를 사용하여 필터링한 후 필터를 건조시켜 걸러지는 고형불순물의 무게를 측정하였다[10].

황분은 Horiba사의 SLFA-2800제품(X-ray fluorescence sulfur in oil analyzer)을 사용하였으며, KS M ISO 8754방법에 따라 분석하였다[11].

2-2-2. 전산가 및 동관부식 분석

전산가는 Metrohm사의 805 Dosimat을 사용하였으며, KS M ISO 6618방법에 의거해 분석하였다[12]. 시료 0.2~2 g의 시료를 유리컵에 취한 뒤, 50 mL의 용매(Tol:IPA:Water = 50:49.5:0.5)로 시료를 녹인 후, 0.1 N KOH를 이용하여 적정하여 전류값의 변환지점을 당량점으로 인식하여, 시료 중의 산값을 분석하였다.

동관부식은 Koehler사의 K25339 제품을 사용하였으며, KS M ISO 2160시험방법에 따라 분석하였다[13].

Table 2. Instrumental parameters and measurement conditions

Parameter	Condition
R.F.Power	1.4 kW
Gas flow rates	Plasma argon : 15 L/min Auxiliary argon : 0.8 L/min Nebulizer argon : 46 psi
Solution uptake rate	0.9 mL/min
Number of replicates	2
Sample uptake time	30 sec
Post-wash time	100 sec

잘 연마된 동판을 30 mL의 시료가 채워진 시험관에 넣은 후, 100°C에서 3시간 시험한 뒤, 동판표면의 색 변화를 관찰하였다.

2-3. 시료 내 금속함량 분석

시료의 금속 함량을 측정하기 위해 ICP-OES (high dispersion ICP; Teledyne Leeman Labs, USA) 분석을 실시하였다[14]. 표준용액(Multi element S-21, Conostan, Canada) 0.1, 0.5, 1, 5, 10 ppm으로 검량선을 작성하였으며, 시료는 Kerosene (99%, Samchun Chemicals)을 사용하여 각각 10배 희석하여 측정하였다. 분석 조건은 Table 2과 같다.

2-4. SIMDIST 분석[15]

일반적으로 중유나 윤활유제품은 고비점물질로 이루어져있기 때문에 일반 가스크로마토그래피(gas chromatography)나 증류성상시험기를 이용하여 분석이 어렵기 때문에 고비점 물질에 대한 끓는점 분포를 분석할 수 있는 고온시물레이션 증류시험(SIMDIST, simulation distillation)를 활용하였으며, 분석장비 및 시험방법은 Table 3과 같다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 폐윤활유 혼합 C중유 물성분석

C중유에 일정 비율로 폐윤활유를 혼합한 뒤, C중유 품질기준인 인화점, 동점도 및 황분을 분석하였다(Table 4).

C중유의 인화점은 82.5°C이며, 인화점이 높은 폐윤활유의 혼합비율이 높아질수록 인화점이 높아졌다. 또한 C중유의 동점도는 115.7 mm²/s인데 비해, 폐윤활유의

Table 3. SIMDIST analytic instrument and test conditions

Manufacture	Thermo
Model	Trace GC Ultra
Test Method	ASTM D 2887
Column	10 m × 0.53 mm ID × 0.88 μm
Oven Temp.	Initial; 40°C, 1 min hold Increase; 15°C/min to 360°C, 10 min hold
Detector	FID (370°C)

Table 4. Analysis of fuel quality for Bunker C blended with used lube oil

	Flash point (°C)	Kinematic Viscosity (50°C, mm ² /s)	Sulfur (wt%)
Bunker C	82.5	115.7	1.55
BC+UE (2:1)	96.5	88.60	1.34
BC+UE (1:1)	102.5	70.08	1.26
BC+UE (1:2)	112.5	56.8	0.71
Used engine oil	182.5	39.05	0.17

BC; Bunker C, UE; used engine oil.

혼입비율이 높아질수록 동점도가 낮아지는 결과를 얻었으며, C중유의 황분은 1.55%인데, 폐윤활유 혼합비율이 높아질수록 황분이 낮아지는 결과를 얻었다.

이들 분석결과는 모두 C 중유 품질기준에 만족하였다.

3-2. 폐윤활유 혼합 C중유 부식성 시험

폐윤활유의 경우, 공기와 수분 등에 의해 산화되어, 폐윤활유 내에 산 성분을 증가된 상태이며, 이로 인해 금속을 부식시킬 수 있다.

Table 5는 본 연구에서 사용한 시료의 전산가 및 동판부식을 분석한 결과이다. 폐윤활유의 비율이 높아질수록 전산가가 증가하였으며, 이로 인해 동판의 부식 정도가 심해지는 것을 확인할 수 있다.

3-3. 폐윤활유 혼합 C중유의 이물질 분석

폐윤활유에는 수분이나 고형불순물 등 많은 이물질이 포함될 수 있으며, 이는 보일러 시설의 부식, 노즐 막힘 현상, 마찰·마모증가 등의 문제를 발생시킬 수 있다.

물과 침전물은 순수한 C중유와 폐윤활유의 경우 0.05% 이하를 보인 반면, 혼합시료의 경우, 최고 0.15%

Table 5. Analysis of TAN and copper corruption for Bunker C blended with used lube oil

	TAN(mg/KOH)	Copper corruption
Bunker C	0.0746	1a
BC+UE (2:1)	0.4510	1a
BC+UE (1:1)	1.5634	1b
BC+UE (1:2)	2.4089	1b
Used engine oil	2.7118	2c

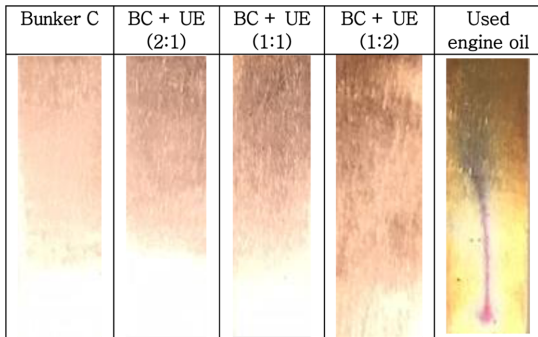


Fig. 1. Copper strip after corruption test.

까지 측정되었으며, 순수한 폐윤활유에서는 0.22%의 물과 침전물이 측정되었다. 고품질순물을 측정된 결과, 폐윤활유의 혼합비율이 증가할수록, 고품질순물이 많이 발생하는 것을 볼 수 있다. 이는 폐윤활유 내 마모입자에 따른 금속성분과 이물질 생성에 따른 현상으로 판단된다.

3.4. 폐윤활유 혼합 C중유 내 금속분 분석

폐석유제품으로부터 재생된 재생연료유나 정제연료유의 품질기준에는 중금속이 일정 농도 이하로 관리하고 있다. 하지만 C중유의 품질기준에는 중금속의 함량이 규정되어져 있지 않다. 중금속이나 금속분은 연소과정

Table 6. Analysis of fuel quality for Bunker C blended used lube oil

	Water & residue (wt%)	Solid contamination (%)
Bunker C	↓ 0.05	0.004
BC+UE (2:1)	0.05	0.035
BC+UE (1:1)	0.1	0.059
BC+UE (1:2)	0.15	0.084
Used engine oil	0.22	0.116

BC; Bunker C, UE; used engine oil.

에서 회(ash)를 생성하여, 연소장비에 축적되어 장비의 고장을 발생시킬 수 있으며, 대기오염을 발생시킬 수 있다. 또한 중금속 등은 환경오염물질로 동식물의 성장 및 신경계에 악영향을 미칠 수 있다. Table 7은 ICP를 이용해 폐윤활유가 혼합된 C 중유 내 금속분을 분석한 결과를 보여주고 있다. C 중유에는 Fe, Cu, Al의 함량이 낮는데, 폐윤활유의 혼합 농도가 증가할수록 이들 원소의 농도가 증가하였으며, 이는 차량 엔진으로부터 나온 마모분으로 판단된다[16]. 또한 C중유에는 P, Zn, B의 함량이 낮는데, 폐윤활유의 혼합농도가 증가할수록 이들 원소의 농도가 증가하였으며, 이들 원소는 엔진오일에 함유된 기능성 첨가제(윤활성향상제, 극압첨가제, 청정분산제, 산화방지제 등)의 성분으로 판단된다[17]. 우리나라는 대부분의 원유를 중동산 및 쿠웨이트 원유를 수입하고 있으며, 이들 원유에는 V이 많이 포함되어 있다[18]. 따라서 C 중유에는 44.9 ppm의 V이 분석된 반면, 폐윤활유의 혼합 농도가 증가할수록 V의 농도가 저감되는 것을 볼 수 있다.

3.5. 폐윤활유 혼합 C중유 SIMDIST분석

C중유에 타 유종이 불법 혼합되었는지 여부는 앞선 분석(인화점, 동점도, 황분, 전산가, 원소분석 등)을 통해 확인할 수 있으나, 이들 항목을 분석하기 위해서는

Table 7. Metal content in Bunker C blended with used lube oil

	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Al (ppm)	V (ppm)	P (ppm)	Zn (ppm)	B (ppm)
Bunker C	3.1	ND	0.3	44.9	4.6	0.1	1.5
BC+UE (2:1)	11.4	1.0	1.9	40.1	259.6	235.0	37.7
BC+UE (1:1)	16.2	1.5	2.6	17.3	465.2	384.0	60.0
BC+UE (1:2)	18.7	1.9	3.0	9.5	629.3	477.6	74.5
Used engine oil	39.1	4.1	8.5	ND	1099.0	811.0	135.0

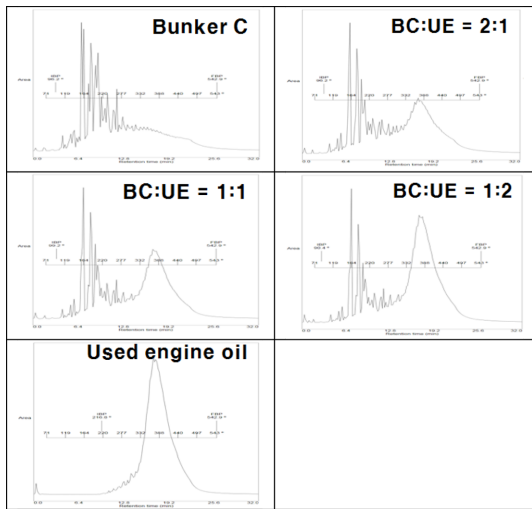


Fig. 2. SIMDIST pattern of Bunker C blended with used lube oil.

Table 8. Area ratio of sectional temperature in SIMIST

	Temperature range	Area ratio (%)
Bunker C	A	32
	B	32.6
BC+UE (2:1)	A	36.7
	B	46.1
BC+UE (1:1)	A	21.7
	B	53.2
BC+UE (1:2)	A	18.2
	B	69.4
Used engine oil	A	9.5
	B	89.3

A temperature range: 210~330°C, B temperature range: 330~510°C.

일정량 이상의 많은 시료가 필요하다. 이러한 단점을 극복하기 위해 고비점물질에 적합한 가스크로마토그래피인 SIMDIST를 이용하여 시료의 끓는점 분포를 분석하였다. Fig. 2는 이들 시료에 대한 끓는점 분포 크로마토그램을 보여주고 있으며, 폐윤활유가 혼합되었을 경우, 머무름시간이 긴 곳에서 폐윤활유의 특정피크가 분석되는 것을 확인할 수 있다.

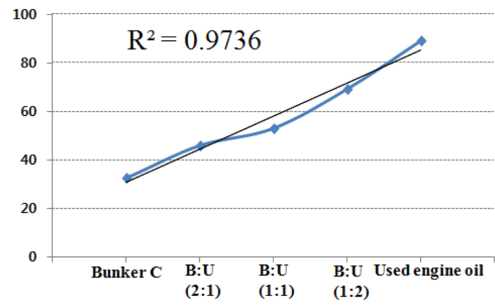


Fig. 3. Quantitative analysis of other oil content in Bunker C.

3-5. C중유 내 폐윤활유 함량 분석

앞선 C중유에 대한 SIMDIST 패턴분석 후, 폐윤활유나 타유종이 불법 혼입되었을 경우, 이들 타유종의 함량을 정량분석할 수 있는 방법에 대해 접근하였다.

SIMDIST에서 분석된 전체 피크의 면적비와 폐윤활유의 특정 위치(끓는점 분포 330~510°C)의 면적을 대상으로 검량곡선을 작성한 결과, r²가 0.97인 것을 확인할 수 있었다. 이는 C중유에 타유종이 혼합되었을 경우, 타유종의 정량분석 접근이 가능하다는 것을 의미한다.

4. 결 론

중유는 석탄에 비해 열량이 높고, 저장, 운송 등이 용이하기 때문에 여전히 공장이나 화력발전소, 그리고 선박용 연료로 사용 중에 있다. 하지만 품질기준 항목이 타 연료에 비해 적고, 검사횟수도 적은 편이기 때문에 타 유종의 불법혼입을 통해 연료의 품질이나 설비의 문제를 발생시키고 있다.

본 연구에서는 C중유에 고비점 물질인 폐윤활유를 일정 비율 혼합한 뒤, 물성을 분석한 결과, 품질기준은 모두 적합하나 폐윤활유의 혼합비율이 높을수록 전산가가 증가해 부식성이 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 폐윤활유의 혼합비율이 증가할수록 고형불순물이 증가하는 것을 알 수 있었고, 이들 시료에 대해 ICP를 이용해 원소분석 결과, 폐윤활유에서 기인된 Fe, Cu, Al 등의 농도가 증가되는 것을 알 수 있었다. 이들 고형불순물과 금속분은 연소과정에서 회(ash)를 발생시키거나, 보일러의 막힘현상 등을 발생해 보일러에 문제를 발생시킬 수 있다.

중유에 타 유종 함유여부는 앞선 시험(인화점, 동점

도, 전산가, 동판부식, 물과 침전물, 고형불순물 등)을 통해 예측할 수 있으나, 이들 시험에는 많은 양의 시료가 필요하며, 타 유종의 혼합비율을 측정하는데 한계가 있다. 따라서 이들 시료에 대해 SIMDIST를 분석한 결과, C중유의 전형적인 크로마토그램 패턴 외에 타 유종(폐윤활유)의 피크가 관찰되었다. 또한 일정 끓는점 분포구간의 면적으로부터 타 유종을 검량함으로써, C중유에 타 유종의 혼합농도를 정량분석할 수 있는 방법을 제시하였다.

References

- [1] Korea petroleum association (<http://www.petroleum.or.kr>).
- [2] Alaei, M., Bazmi, M., Rashidi, A., Rahimi, A., "Heavy crude oil upgrading using homogeneous nanocatalyst", *J. Petrol. Sci. Eng.*, Vol. 158, pp. 47-55, 2017.
- [3] Rahman, M., Pudasainee, D., Gupta, R., "Review on chemical upgrading of coal: Production processes, potential applications and recent developments", *Fuel Process. Technol.*, Vol. 158, pp. 35-56, 2017.
- [4] Business act for quality standard, inspection method and inspection fee of petroleum product, Ministry of Trade, Industry and Energy, 2016-20. <http://humanuri.com/detail.php?number=26234&thread=24r03>.
- [5] Giannakouros, D. V., "Technical aspects of identifying and managing bunker problems", *Karlimbasieris Maritime*, November 2012.
- [6] KS M ISO 2719, "Determination of flash point-Pensky-Martens closed cup method".
- [7] ASTM D 445, "Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids and calculation of dynamic viscosity".
- [8] KS M ISO 9030, "Crude petroleum-determination of water and sediment Standard test method for apparent viscosity of engine oils between -5 and -35°C using the cold-cranking simulator".
- [9] DIN EN 12662, "Liquid petroleum products-Determination of contamination in middle distillates".
- [10] KS M ISO 8754, "Petroleum products-Determination of sulfur content-Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry".
- [11] KS M ISO 6618, "Petroleum products and lubricants-Determination of acid or base number-Colour indicator titration method".
- [12] KS M ISO 2160, "Petroleum products-Corrosiveness to copper-Copper strip test".
- [13] Lee, J. M., Lim, Y. K., Jung, C. S., Kim, Y. E., Han, K. W., Na, B. K., "The study on performance of characteristics in engine oil by vehicle driving", *J. Energy Eng.*, Vol. 22, pp. 1-8, 2013.
- [14] ASTM D 2887, "Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography".
- [15] Rauckyte, T., Hargreaves, D. J., Pawlak, Z., "Determination of heavy metals and volatile aromatic compounds in used engine oils and sludges", *Fuel*, Vol. 85, pp. 481-485, 2006.
- [16] Xiao, H., Liu, S., "2D nanomaterials as lubricant additive: A review", *Mater. Des.*, Vol. 135, pp. 319-332, 2017.
- [17] Choi, C. S., Oh, K. J., Lee, W. H., Kang, W. K., "A study on the recovery of vanadium from the fuel oil ash", *Hwahak Kongwak*, Vol. 18, No. 3, pp. 153-152, 1980.