

폐식용유와 디젤유 블렌딩을 통한 요오드가 및 점도 특성

정동석¹, 남병욱^{1*}, 정용주¹
¹한국기술교육대학교 응용화학공학과

Characteristics of Iodine Values and Viscosities by blending of Waste Vegetable Oil and Diesel Oil

Dong-Seok Jeong¹, Byeong-Uk Nam^{1*} and Yong-Ju Jeong¹

¹Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education

요 약 석유와 같은 화석연료는 CO₂의 방출로 인해 지구 온난화의 원인이 되고, 그 매장량 또한 한정되어 있다. 따라서 대체에너지에 관한 관심이 증대 되고 있고 이러한 대체 에너지 중 식물성 오일은 환경 친화적이며 재생산이 가능한 에너지원으로 기존의 고효율의 디젤유와 유사한 특성을 가지고 있다. 또한 식물성 오일은 CO₂ 방출에 의한 지구 온난화 문제를 줄일 수 있는 방법중의 하나로도 잘 알려져 있다. 본 연구에서는 곡물가격 상승과 식량자원 부족 문제를 해결하기 위하여 폐식용유를 사용하였다. 15 μ m 구멍 입경을 갖는 시브를 사용하여 폐식용유(WVO)로부터 불순물과 침전물을 제거 한 후 Homo-mixer를 사용하여 5000rpm에서 10분간 디젤유와 혼합하였다. WVO와 디젤 블렌딩 용액의 요오드가(Iodine Value)와 점도 변화를 조사한 후 최종적으로 디젤 엔진에 적용결과 엔진구동에 가능성이 있음을 확인 하였다.

Abstract Fossil fuel causes the greenhouse effect by emitting CO₂, and an estimated amount of oil deposits are also limited. Therefore, people have been interested in alternative energies. Vegetable oil which is one of the alternative energies is eco-friendly renewable energy source and has similar properties like diesel oil with high efficiency. Also, vegetable oil has been well recognized as one of solutions to reduce the greenhouse effect caused by CO₂ release. In this study, we chose Waste vegetable oil(WVO) to solve the problems of high price of grain and lack of food. Impurities and sediments from WVO were removed by separation process using sieves of 15 μ m pore size. Blending was performed in Homo-mixer by 5000 rpm for 10 min. We investigated viscosities and Iodine values in different compositions of WVO and diesel oil blends. Finally, we could find out blended oils have some possibility to be used in the diesel engine.

Key Words : WVO(Waste vegetable oil), PVO(Pure vegetable oil), Diesel, Iodin value, Viscosity

1. 서 론

전 세계 주요 에너지 소비는 석탄, 석유, 천연가스 등의 화석에너지에 크게 의존하고 있으나, 화석에너지 자원은 한계가 있고, 이들 자원은 가까운 장래에 고갈될 것이 확실시되므로 지구 차원에서 화석에너지를 대체할 재생 에너지로 수력, 바이오매스, 풍력, 태양, 지열, 수소 및 원자력에너지의 개발을 적극적으로 추진하고 있다. 신 재생 에너지 연료는 대기오염과 지구 온난화, 고갈되는 화석에

너지 등의 문제를 해결할 수 있는 잠재력을 가지고 있다. 그중에서 특히 식물성 기름은 친환경적인 재생에너지로 디젤유와 비슷한 에너지 특성이 있으며 효율도 뛰어나 CO₂ 방출로 인한 지구 온난화라는 문제점을 해결 할 수 있는 방법으로 많이 개발되어 왔다.[1,2] 하지만 이런 식물성 기름이 크게 보급되지 못한 이유는 제조 공정이 복잡하고 제조 시에 들어가는 많은 비용과 식량자원의 부족이라는 문제점을 갖고 있다.[1,3-5] 최근 석유의 가격의 상승과 석유매장량의 불확실성은 디젤엔진에 식물성 기

본 연구는 지식경제부 지역혁신센터(RIC) 사업의 2009년도 연구비로 수행되었음.

*교신저자 : 남병욱(bunam@kut.ac.kr)

접수일 09년 04월 23일

수정일 (1차 09년 07월 13일, 2차 09년 07월 16일)

게재확정일 09년 07월 22일

름을 사용하기 위한 관심이 다시 고조되고 있다.[6]

현재까지 약 350종류 이상의 농작물이 기름을 함유한 것으로 확인되었으며, 이들의 대표적인 것은 주로 해바라기, 홍화씨, 콩, 목화씨, 유채씨, 땅콩 등의 식물성 오일로, 디젤엔진에 사용될 대체에너지로 고려되고 있다. 실제 미국에서는 농업용 디젤엔진이 보급 되었을 때 땅콩 오일을 연료로 사용된 역사가 있다.

폐식용유는 식용유보다는 점도가 다소 높고 각종 이물질이 섞인 것을 제외하면 식용유와 거의 성상이 비슷하여 디젤기관의 연료로서 사용할 수 있다는 가능성을 보여 왔다. 또한 산소를 함유한 바이오메스 연료로서 매연 등을 크게 저감시킬 수 있어 현재의 배기가스 문제를 크게 개선할 수 있을 것으로 예상 된다.[7]

식물성 기름의 장점은 액체로서의 운반기능, 유용성, 고열량, 저유황분, 낮은 방향족 함량 및 생물 분해 등의 장점이 있다. 반면 식물성 오일이 디젤연료로 사용하는 데 단점으로는 고점도, 낮은 휘발도, 불포화 탄화수소 사슬의 낮은 반응성 등이다.

이 중 점도가 높아지면 디젤 엔진으로 식물성 오일을 보내기가 힘들고 겨울철 낮은 온도에서는 노즐에 결정이 생성되어 노즐을 막는 문제가 발생할 수도 있다. 이러한 식물성 오일의 고점도 문제를 해결하기 위해 다음과 같은 많은 연구가 진행되었다. [2,4-6,8,9]

- 식물성 오일과 디젤유의 성분비별의 혼합
- 알콜과의 전이에스테르화 반응
- 식물성 오일의 열분해에 의한 알칸 카르복시산 및 방향족 화합물 생성을 이용
- 촉매 개질반응에 의한 알칸, 사이클로알칸, 알킬벤젠 등을 생산

위의 방법들 중 최근에는 에스테르화 반응을 통한 바이오디젤의 생산에 관한 많은 문헌과 특허가 출원 된 바 있고,[9-11] 상업적으로 정부 정책에 힘입어 연 10 만톤 규모로 성장되어 왔다. 본 연구에서는 식물성 오일을 화학반응을 거쳐 나온 바이오디젤 연료를 쓰지 않고 폐식용유를 원료로 하여 디젤엔진에의 적용 가능성을 연구하였다. Agarwal등은 농업용 디젤엔진에 2종의 식물성 오일을 블렌딩하여 성능을 조사하였고,[9] Jung등은 폐식용유와 가솔린을 혼합하여 같은 실험을 수행 한 바 있다.[10] 공통적으로 엔진내로 연료 분사가 용이한 경우 엔진의 마일리지나 노킹, 그리고 매연등의 특성이 디젤유 대비 동등 이상으로 평가 된 바 있다. 본 연구에서는 자동차용 4기통 디젤엔진으로의 적용가능성을 모색하기 위한 기초 실험으로 폐식용유와 디젤유를 블렌딩했을때 얻어지는 물리화학적 실험 결과로 그 성능을 예측하고자 한다. 한편, 2005년도에 대한민국 특허에 등록된 내용을

보면,[12] 폐식용유 자체를 디젤자동차에 연료로 적용하기 위한 연료공급장치와 여과장치가 등록된바 있다. 따라서 본 연구에서는 추가적으로 디젤자동차를 이용하여 실제 주행 테스트를 통해 정성적으로 그 가능성을 파악하고자 한다.

2. 실험

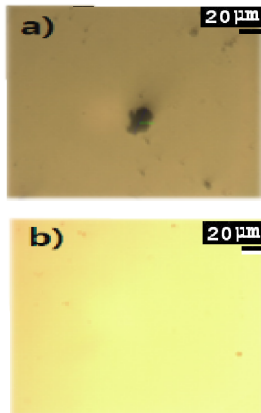
2.1 시약 및 재료

본 연구에서는 식물성 오일로는 순수한 식물성 오일(대두유, Pure Vegetable Oil: PVO)을 사용했고, 사용되어진 식물성 오일(폐식용유, Waste Veg-etable Oil: WVO)은 대학 구내식당에서 나온 폐식용유를 사용했다. 물성치 연구에 관한 재료로는 불포화도를 측정하는 요오드가 측정법에 필요한 시약인 DUKSAN PURE CHEMICAL 사의 CCl_4 (Car-bon Tetrachloride, FW=153.82), 그리고 KANTO CHEMICAL 사에서 구입한 Wijs's Reagent를 사용하였고, DAEJUNG CHEMICALS & METALS 사의 KI(Potassium Iodide, FW=166.00), Starch 용액, 그리고 $Na_2S_2O_3$ (Sodium Thiosulfate Anhydrous, FW=158.11)을 구입하여 사용하였다.

2.2 필터링(Filtering)

먼저 WVO를 디젤유와 블렌딩(blending)을 해주기 전에 전처리 단계로 식물성 오일에 포함되어 있는 불순물이나 찌꺼기 등을 제거해주는 과정을 수행하였다. 불순물과 찌꺼기가 엔진으로 유입되게 되면 엔진 안에서 고온과 찌꺼기로 인한 코킹(coking)현상이 발생[4,8,9]할 수 있어서 입자를 충분히 제거 할 수 있는 $15\mu m$ 의 시브(sieve)를 사용하여 필터링(filtering)을 실시하였다. 그러나 폐식용유에는 동물성 지방, 단백질 등을 비롯한 이물질이 남아 있기 때문에 혼합 후 24시간 뒤에 발생한 침전물을 시브를 사용하여 다시 제거 하였다. 침전물의 성분은 가열하면 쉽게 녹고 냉각되면 굳어지는 것으로 보아 포화탄화수소계 동물성 지방으로 판단된다. 본 연구에서 디젤유와 블렌딩시 이 침전물의 양이 시간이 경과할수록 다소 감소하는 것으로 관찰되었다. 이것은 이중결합이 적은 탄화수소로 구성된 동물성 지방이 비슷한 화학 구조인 경우에 용해되기 때문이라고 볼 수 있다. 이런 점으로 보아 교반, 가열 등의 방법으로 그 양을 감소시킬 수 있을 것으로 생각 되었다[10].

그림 1 의 현미경(Nikon, model: LV-UEPI, LV100POL) 결과에 의하면 약 $20\mu m$ 정도의 큰 입자들은 시브(Sieve)를 통해 대부분 제거 된 것을 확인 할 수 있었다.



[그림 1] 폐식용유의 필터링 전후의 현미경 관찰
(a) 필터링 전 (입자크기, 20μm) (b) 필터링 후 (큰 입자 완전 제거)

2.3 블렌딩(Blending)

본 실험에서는 PVO와 WVO, 디젤유의 혼합유를 성분비에 따라 균일하게 블렌딩(blending) 해주기 위해 Matsushita Electric Industrial 사의 Homo-Mixer(Model : SSC812CA)를 사용하였다. 실험 조건은 PVO와 WVO, 디젤유를 (0/100, 25/75, 50/50, 75/25, 100/0) 성분비로 혼합한 용액을 5000 rpm으로 10분 동안 교반하였다.

2.4 물성치 연구

2.4.1 요오드가(Iodine value)

요오드가(Iodine value)를 측정하기 위해 본 연구에선 Wij's Reagent를 이용한 적정 방법을 사용하였다.[2,3,5,6] 여기서 요오드가(Iodine value)란 '유지 100g에 흡수되는 유지의 g수'로서 불포화 지방산 내에 있는 이중결합과 결합하는 요오드의 값을 구하는 것으로 반응식은 다음과 같다.

- * $-CH=CH- + ICl \rightarrow -CHI-CHCl-$: 이중결합에 ICl이 결합한다
- * $ICl + KI \rightarrow I_2 + KCl$: 남은 ICl을 KI로 분해한다
- * $I_2 + Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$
(이때 생성된 I_2 를 $Na_2S_2O_3$ 을 이용하여 적정한다)

실험 방법은 시료를 마개가 있는 삼각플라스크에 취한 후 CCl_4 를 가하여 완전히 용해시킨다. 여기에 Wij's 시약을 가한 후 마개를 막고 혼합하여 암소에 방치하였다. 그리고 나서 10% KI용액과 증류수를 가하여 혼합한 후 뷰렛으로 0.1N $Na_2S_2O_3$ 용액으로 적정하고 용액이 미황색이 될 때까지 1% starch 용액을 몇 방울을 가하여 적정을

실시하였고 Blank test는 시료만 가하지 않고 똑같은 방법으로 실시하였다.

이때 구하여진 $Na_2S_2O_3$ 의 값을 이용하여 요오드가를 구하면 다음과 같은 식을 만족한다.

$$Factor = \frac{25 \times f(1)}{a - b}$$

여기서 Factor는 $Na_2S_2O_3$ 의 역가이며, $f(1)$ 은 $K_2Cr_2O_7$ 의 역가(표준용액을 1이라 가정한다), a는 적정 때 소비된 $K_2Cr_2O_7$ 의 양이며, b는 블랭크(blank) 테스트에서 들어간 $K_2Cr_2O_7$ 의 양이다.

$$Iodine\ value = \frac{(b - a) \times F \times 1.269}{S}$$

위의 Iodine value에서 a는 적정할 때 소비된 $Na_2S_2O_3$ 의 양이며, b는 블랭크(blank) 테스트에서 들어간 $Na_2S_2O_3$ 의 양이다. $Na_2S_2O_3$ 용액의 역가 1.269는 상수이며 시료 샘플의 g수를 나타낸다.

2.4.2 점도(Viscosity)

점도는 PVO과 디젤유의 성분비(0/100, 25/75, 50/50, 75/25, 100/0)별 블렌딩(blending)한 것과, WVO과 디젤유의 성분비별 블렌딩(Blending)한 것을 0℃에서 40℃까지 10℃간격으로 측정했으며 측정은 VISCOMETER (TOKIMEC.사, 모델명 BM)를 사용하였다. 먼저, PVO, WVO 그리고 디젤유를 혼합하지 않고 0℃에서 40℃까지 측정을 해 본 결과 다음 표 1 과 같은 결과를 확인할 수 있었다. 필터링 후 WVO가 필터링 전 WVO에 비해 점도 측면에서 우수하게 평가됐기 때문에 본 연구에서 요오드가와 점도측정은 필터링 후 WVO를 사용하였다.

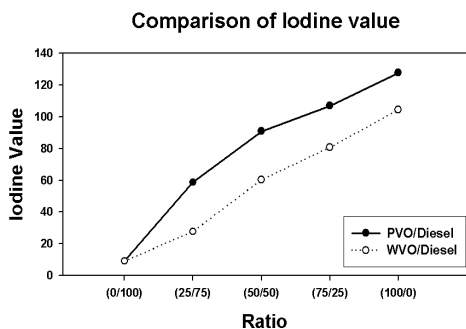
[표 1] PVO, 필터링 전후의 WVO 그리고 디젤유의 온도에 따른 점도 변화(단위: Pa·s)

샘플 온도	PVO	WVO (before filtering)	WVO (after filtering)	Diesel
0℃	300	360	290	50~90 (Viscosity is not change)
10℃	235	250	200	
20℃	150	150	140	
30℃	130	90	120	
40℃	100	80	80	

3. 결과 및 토론

3.1 요오드가(Iodine value)

요오드가(Iodine value) 측정을 통해 식물성 오일에 이중결합이 얼마나 있는가를 조사 할 수 있다[7]. 즉, 지방산 부분에 있는 탄소원자가 두개의 수소원자와 모두 결합되어 이중결합이 없는 포화상태에 있으면 지방산의 체인이 곧아서 저온에서 쉽게 굳어지는 특성을 갖게 된다. 반대로 이중결합의 수가 많으면 탄소 체인이 구조적으로 꺾이기 때문에 굳게 되는 분자구조로 될 가능성이 적어 저온에서 액상으로 존재하게 된다. 그림 2 는 상온에서의 순수한 식물성 오일(PVO)과 디젤유의 혼합, 폐식용유(WVO)와 디젤유의 혼합용액 성분비별 요오드가 (Iodine value)를 변화를 나타낸 것이다. PVO가 WVO 대비 불포화지방산이 많이 함유된 것을 확인 할 수 있으며 이는 PVO가 WVO 대비 온도가 감소할 경우 유동성이 상대적으로 우수하다는 것을 의미한다. 또한 디젤유 대비 블렌드물의 요오드가는 당연히 높게 나오는 것으로 보아 온도 감소에 따른 블렌드유의 응고의 문제는 화학구조적으로 매우 어려운 것으로 판단되고 이는 겨울철에도 연료가 유동성을 보일수 있음을 의미한다.



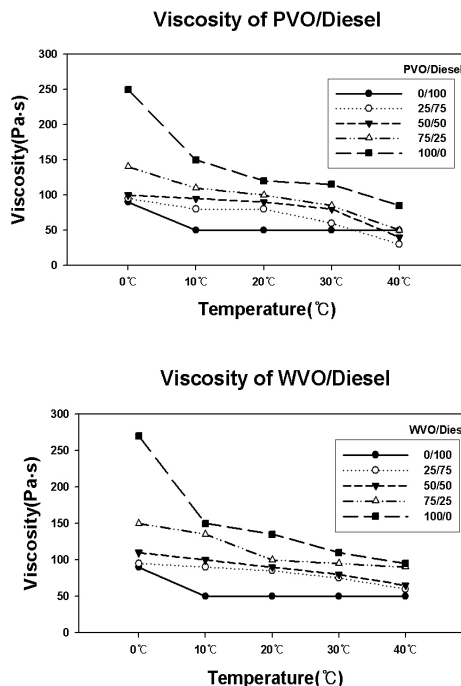
[그림 2] 상온에서 식물성 오일(PVO, WVO)의 함량 증가에 따른 요오드가의 변화

3.2 점도(Viscosity)

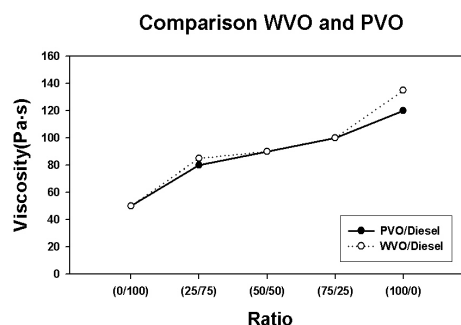
점도는 온도의 변화에 따라 큰 차이가 나타나기 때문에 PVO와 디젤유의 혼합, WVO와 디젤유의 혼합용액을 0℃에서 40℃까지 10℃간격으로 점도를 측정하여 각각 그림 3 에 나타내었다.

PVO와 디젤유의 혼합용액과 WVO와 디젤유의 혼합용액은 조성에 다소 차이가 있지만 30℃가 넘어서면서부터 디젤유와 비슷한 점도를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 특히 디젤엔진 내부로 분사되는 환경인 40℃ 부근에서는 점도가 거의 일치하는 조성이 많이 늘어남을 확인할 수

있었다. 또한, 그림 4 에서는 온도별로 혼합용액의 점도를 측정해 본 결과 WVO를 포함하는 혼합용액의 점도가 PVO를 포함하는 용액과 점도가 비슷하다는 것을 알 수 있었다.



[그림 3] PVO/Diesel과 WVO/Diesel 블렌드 조성별 온도에 따른 점도 변화



[그림 4] 상온에서 PVO와 WVO 각각 블렌드 조성에 따른 점도 변화 비교

3.3 디젤엔진 테스트

PVO와 디젤유, WVO와 디젤유 블렌드물을 디젤엔진에서 구동시 특이사항을 조사하기 위하여 정성적으로 그 가능성을 실험하였다. 디젤엔진으로는 편의상 2000CC급

디젤자동차를 선택하여 1년에 걸쳐 사계절 4회 이상 엔진 성능상의 이상 유무를 정성적으로 실험해 본 결과 엔진 구동시에 40℃ 이상의 온도에서 이상을 발견할 수 없었다. 이는 디젤엔진의 제반 성능요소(연비, 소음, 노킹 등)를 정량적으로 평가하기 전에 우선적으로 그 가능성을 평가해보기 위함 이었다. 배기가스의 경우 정량적 측정은 못하였지만 냄새 자체가 식물성 오일의 연소시 나는 냄새가 진한 것으로 보아 그 성분도 다를 수 있음을 확인할 수 있었다. 주입된 연료의 조성은 여름철에는 WVO가 70%, 겨울철에는 30%를 사용하였다. 겨울철에는 낮은 온도 때문에 점도가 높아지는 문제점을 해결하기 위하여 엔진 노즐 부위에 50W 짜리 전구를 차량 배터리에 연결하여 온도를 40℃이상으로 유지시켜서 겨울철에도 이상 없이 엔진에 연료를 공급해 줄 수 있었다. 향후 디젤엔진의 성능테스트 부분은 좀 더 체계적으로 관련 전공 전문가와 심도있는 평가가 필요하리라고 본다.

4. 결론

본 연구에서는 고갈 되어가고 있는 화석에너지원을 대체할 에너지로서 폐식용유(WVO)가 디젤엔진에 사용이 가능한지에 대한 기초 연구를 해보았다. 디젤유와 식물성 오일의 성분비에 따른 여러 차례 실험을 실시 한 결과 디젤유와 WVO가 혼합된 연료로도 디젤엔진이 충분히 구동 될 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 화학적으로 요오드가 분석을 통하여 동절기에도 블렌드유의 유동성이 확보됨을 알 수 있었고 온도에 따른 점도 측정을 통하여 WVO가 50% 블렌딩된 연료로도 연료 노즐 부분을 40℃만 유지하게 해준다면 겨울철에도 디젤유와 같은 점도를 유지하여 디젤엔진에 사용이 가능하다는 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 화학적 반응과 분리공정이 필요한 바이오디젤(Bio-diesel)에 비해 생산비가 저렴하고, 곡물을 원료로 사용하지 않아 식량문제를 해결하는데도 도움이 되는 방향이 될 것으로 판단된다.

참고문헌

[1] Ertan Alptekin, Mustafa Canakci., "Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends." *Renewable Energy* 33. pp.2623-2630. 2008.
 [2] Sh. El Rafie, Nahed Attia., "Improvement of neat biodiesel characteristics by mixing with ozonated vegetable oil." *Desalination* 288. pp.168-174. 2008.

[3] Zlatica J. Predojević, "The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps." *Fuel* 87. pp.3522-3528..2008.
 [4] Anh N. Phan, Tan M. Phan, "Biodiesel production from waste cooking oils." *Fuel* 87. pp.3490-3496. 2008.
 [5] Ayhan Demirbas, "Relationship derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels." *Fuel* 87. pp.1743-1748. 2008.
 [6] Patricia Baptista, Pedro Felizardo, José C. Mene-zes, M. Joana Neiva Correia., "Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the iodine value, CFPP, kinematic viscosity at 40℃ and density at 15℃ of biodiesel." *Talanta* 77. pp.144-151. 2008.
 [7] 오영택., "디젤기관의 대체 연료로서 폐식용유의 유용성에 관한 연구" 대한기계학회 논문집 B권. 제22권 제4호 pp.481-488. 1998.
 [8] Ejaz M. Shahid, Younis Jamal., "A review of biodiesel as vehicular fuel." *Renewable and sustainable Energy Reviews* 12. pp.2484-2494. 2008.
 [9] Avinash Kumar Agarwal, K. Rajamanoharan., "Experimental investigations of performance and emissions of Karanja oil and its blends in a single cylinder agricultural diesel engine." *Applied Energy* 86. pp.106-112. 2009.
 [10] S.H. Jung, M.S. Kim, B.H. Lim, J.H. Ra and S.K. Ahn., "The Performance of Agricultural Diesel Engine on Using Mixed Oil of Waste Food Oil and Gas Oil." 한국동력기계공학회 2002춘계학술대회 논문집. pp.27-32. 2002.
 [11] 폐식용유를 이용한 디젤연료의 제조 방법, 대한민국 특허, 공개-1020060108141, 2006.
 [12] 폐식용유를 연료로 이용하는 디젤자동차의 연료공급장치 및 그 여과장치, 대한민국특허, 등록-2003742140000, 2005.

남 병 옥(Byeong-Uk Nam)

[정회원]



- 1987년 2월 : 서울대학교 공업화학(공학사)
- 1989년 2월 : 서울대학교 공업화학과 고분자합성(공학석사)
- 1993년 8월 : 서울대학교 공업화학과 고분자재료(공학박사)
- 1993년 9월 ~ 2002년 2월 : SK Energy 대덕R&D센터 고분자연구소 수석연구원
- 2002년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 부교수

<관심분야>

고분자복합재료, 유무기하이브리드소재, 친환경소재

정 동 석(Dong-Seok Jeong)

[준회원]



- 2009년 2월 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 (공학사)
- 2009년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 석사과정

<관심분야>

유/무기 나노 composite 소재, 친환경소재

정 용 주(Yong-Ju Jeong)

[준회원]



- 2009년 2월 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 (공학사)
- 2009년 3월 ~ 현재 : 연세대학교 화공생명공학과 석사과정
- 2008년 12월 ~ 현재 : 한국과학기술연구원(KIST) 학생연구원

<관심분야>

전자재료용 유/무기 하이브리드 소재