연구보고서

폐식용유의 발화 위험성

최이락·서동현·이한희·김천동

산업재해예방
안전보건공단
산업안전보건연구원

요 약 문

● **연 구 기 간** 2024년 02월 ~ 2024년 11월
● **핵 심 단 어** 폐식용유, 바이오디젤, 발화, 화재폭발
● **연구과제명** 폐식용유의 발화 위험성

1. 연구 배경

바이오디젤 공급 원료로써 폐식용유는 식물성 원료유의 수입을 대체하고 생산 단가를 낮출 수 있어 폐식용유의 수거 확대 노력과 전처리 기술개발 및 설비 투자가 이어지고 있다. 폐식용유와 같은 유지(油脂)를 저장탱크에 장기간 방치하는 경우 산패[1] 작용 등으로 발생한 가연성가스가 체류할 가능성이 크며, 용접 등의 작업 중 발생한 불티가 탱크 내부로 비산될 경우 화재·폭발이 발생할 수 있다. 2006년과 2022년 폐식용유 저장탱크 상부에서 용접 작업 중 발생한 폭발 사고로 각각 3명, 1명이 사망한 사례가 대표적이다. 따라서 폐식용유의 저장 및 취급 관련 사업장의 실태를 파악하고, 발화 특성 파악을 통해 사고 예방을 위한 안전 관리 방안을 제시하고자 한다.

1) 산패(rancidity) : 유지분이 장기간 방치되면 가수분해나 산화로 인하여 과산화물이 생성되고 분해되면서 알데히드, 케톤 등이 생성되며 바람직하지 않은 맛과 냄새를 생성하는 현상

2. 주요 연구 내용

1) 폐식용유 관련 현황

폐식용유 시장은 사용 분야의 확대 추세, 식물성 유지에 비해 저렴한 비용 등에 힘입어 큰 성장세를 이어가면서 폐식용유를 수집, 가공 및 바이오연료를 생산하는 업체들도 늘어나고 있다. 국내의 경우 지속가능 항공유(SAF) 생산을 위한 법적 근거가 마련되면서 국내 정유사들은 기존 정유 공정에 SAF 설비를 투입하거나 공장을 짓는 등 사업을 본격화하고 있다.

2022년 기준 국내 80개의 사업장이 폐식용유 재활용업으로 등록되어 폐식용유를 이용하여 중간 가공하거나 최종제품으로 제조하고 있다. 이 중 2개 업체를 제외하고 모두 종업원 수 50인 미만이며, 이 중 40개 업체는 10인 미만이다. 80개 사업장 중 폐기물 재활용시설을 갖추고 중간재활용업과 최종재활용업을 함께 영업하는 종합재활용업이 69%를 차지했다. 폐식용유 재활용업으로 등록된 4개 사업장을 방문하여 인터뷰를 진행하였다. 식당, 사업장 등에서 수거한 폐식용유에 대해 불순물 여과, 수분 제거(약 40~50 ℃로 가열하여 층분리) 등의 정제 과정을 거친 후, 바이오디젤 제조공정으로 이송되고 있었으며, 품질관리를 위해 산가, 요오드가, 수분함량 분석 등을 실시하였다.

폐기물관리법상 폐식용유는 가정 및 음식점에서 배출되는 경우 생활폐기물로, 사업장폐기물에 해당될 경우(1일 평균 300 kg 이상 배출) 사업장일반폐기물로 분류된다. 폐식용유를 재활용하기 위해서는 폐기물관리법에 따라 종류별 재활용 가능 유형에 해당하는지 확인해야 하며, 환경부령으로 정하는 시설, 장비, 기술 능력의 기준을 갖추어 폐기물처리업으로 허가를 받아야 한다. 위험물관리법상 폐식용유는 '동식물유류'에 해당할 수 있으며, '동식물유'는 동물의 지육 등 또는 식물의 종자나 과육으로부터 추출한 것으로서 1기압에서 인화점이 섭씨 250도 미만인 것을 말한다.

2) 폐식용유 사고사례

2014년부터 2024년 5월까지 안전보건공단 통계 시스템을 참고하여 분석한 결과, 폐식용유 재활용업 사업장에서 발생한 재해 57건 중 재해자 수 기준 상위 7개의 발생형태 유형은 넘어짐, 떨어짐, 직업 관련 질환, 이상 온도 노출·접촉[2] 등의 순으로 나타났으며, 전체 사망자 3명 중 폭발파열에 의한 사망자는 2명으로 재해 특성상 다른 재해에 비해 인적 피해가 큰 편이다. 2006년과 2022년 폐식용유 저장탱크 상부에서 용접 작업 중 발생한 폭발 사고로 각각 3명, 1명이 사망한 사례가 대표적인 사고이다.

3) 폐식용유의 발화 특성

식용유의 발화 위험성에 대한 선행연구 등을 통해 확인한 결과, 식용유는 보관 과정에서는 자동산화, 조리 과정에서는 열산화, 가수분해, 중합반응 등이 일어나 산패를 겪게 되며 이로 인해 2차 산화 생성물로 알데히드, 케톤, 알코올, 산, 탄화수소, 푸라논 및 락톤 등의 휘발성 화합물이 생성되는 것으로 확인되었다.

상온에서 공기 중의 산소와 반응하여 라디칼 반응이 일어나면서 과산화물을 생성하는 자동산화(auto-oxidation)를 겪을 가능성이 높으며, 이로 인해 자기발열(self-heating)을 일으키며, 조건에 따라 자연발화로 이어질 수 있지만 자기발열은 일반적으로 자연발화를 유발하기에는 충분하지 않으며, 고체이면서 걸레와 같은 다공성 있는 물질 위에서 가열되면서 산소와 접촉하는 경우 일어날 수 있다. 폐식용유는 식용유의 종류와 사용 상태에 따라 인화점이 달라질 수 있으며 기름은 조리 중에 분해되고 불순물이 축적되면 인화점이 낮아져 새 기름에 비해 낮은 온도에서 발화되기 쉽다.

폐식용유 5종에 대한 인화점 측정 결과, (296~308) ℃ 사이였다. 열분석 결과 폐식용유의 산화되기 시작하는 발열개시온도는 (100~116) ℃이며, 식용유 3종

2) 이상온도 노출·접촉 : 고·저온의 환경 또는 물체에 노출·접촉된 경우

카놀라유, 대두유, 엑스트라버진 올리브유는 각각 121 ℃, 156 ℃, 124 ℃로써 폐식용유보다 다소 높은 것으로 확인되었었다.

4) 폐식용유의 안전관리 방안

폐식용유는 휘발성이 낮아 상온에서는 휘발성 물질의 농도가 폭발 한계에 이르기 어렵지만 높은 온도와 밀폐 환경에서의 위험성은 항상 존재하며, 다량으로 보관하는 경우나 장시간 보관하는 경우 휘발성 물질이 축적되면서 폭발 한계 농도에 접근할 수 있다. 따라서 폐식용유 재활용업 사업장에서는 품질관리를 위한 산가, 요오드가 등의 시험뿐만 아니라 인화점 측정을 통해 성상 변화를 확인할 필요가 있을 것으로 판단된다. 또한 폐식용유는 가연성물질이기 때문에 화기사용 시 안전조치가 필요하며, 자기발열로 인한 자연발화 위험이 있으므로 폐식용유가 묻은 천조각이나 휴지 등의 폐기물로 인한 화재 예방조치를 하여야 한다. 폐식용유의 보관시설은 용기 내 빗물이 흘러들어 용기 변형으로 유출되지 않도록 지붕 또는 덮개를 갖추어야 한다.

3. 연구 활용방안

- 사업장 교육 및 기술자료로 활용, 학술지 논문 발표

4. 연락처

- 연구책임자 : 산업안전보건연구원 산업안전연구실 연구위원 최이락
  - ☎ 042) 869.0334
  - E-mail : yirac@kosha.or.kr

목 차

Ⅰ. 서 론 ····· 1

1. 연구 배경 및 목적 ····· 3
2. 연구 내용 ····· 4
3. 연구 방법 ····· 4
4. 용어의 정의 ····· 5

Ⅱ. 폐식용유 관련 현황 ····· 7

1. 신재생에너지 현황(바이오에너지 중심) ····· 9
2. 폐식용유의 재활용 현황 ····· 21
3. 폐식용유 관련 법규 현황 ····· 31

Ⅲ. 폐식용유 관련 사고사례 ····· 45

1. 국내 폐식용유 재활용업 사업장 재해 발생 현황 ····· 47
2. 국외 사고사례 ····· 50
3. 국내 사고사례 및 분석 ····· 53

목 차

Ⅳ. 폐식용유의 발화 특성 ····· 55

1. 식용유 특성 ····· 57

2. 식용유 발화 관련 문헌 고찰 ····· 69

3. 폐식용유의 화재·폭발 특성 평가 ····· 76

Ⅴ. 결론 ····· 95

참고문헌 ····· 103

Abstract ····· 107

표 목차

〈표 Ⅱ-1〉 신재생에너지 분류 및 기술 개요 ····· 9
〈표 Ⅱ-2〉 바이오에너지의 기준 및 범위 ····· 13
〈표 Ⅱ-3〉 바이오연료의 물리적 형상에 따른 분류와 정의 ····· 16
〈표 Ⅱ-4〉 바이오연료 원료의 세대별 구분 ····· 17
〈표 Ⅱ-5〉 연도별 경유에 대한 바이오디젤 혼합의무 비율 ····· 18
〈표 Ⅱ-6〉 폐식용유의 재활용업체 현황 ····· 26
〈표 Ⅱ-7〉 폐식용유 재활용업 방문사업장 현황 ····· 29
〈표 Ⅱ-8〉 폐기물의 분류 ····· 32
〈표 Ⅱ-9〉 폐기물의 주요 용어 설명 ····· 32
〈표 Ⅱ-10〉 폐기물의 종류별 세부분류 ····· 33
〈표 Ⅱ-11〉 폐식용유의 세부 분류 및 분류 번호 ····· 34
〈표 Ⅱ-12〉 폐식용유의 재활용 가능 유형 ····· 34
〈표 Ⅱ-13〉 폐식용유의 재활용 세부 분류 ····· 35
〈표 Ⅱ-14〉 폐식용유의 재활용 기준 ····· 36
〈표 Ⅱ-15〉 바이오디젤(BD100) 품질기준 ····· 37
〈표 Ⅱ-16〉 폐기물처리업 관련 용어 ····· 38
〈표 Ⅱ-17〉 폐기물처리업의 종류 ····· 39
〈표 Ⅱ-18〉 폐기물 처리시설의 종류 ····· 39
〈표 Ⅱ-19〉 폐기물처리업의 시설·장비·기술 능력의 기준 ····· 40
〈표 Ⅱ-20〉 폐기물 재활용시설의 관리 기준 ····· 41
〈표 Ⅱ-21〉 위험물안전관리법의 위험물 및 지정수량(시행령 별표1) ····· 42

표 목차

〈표 Ⅱ-22〉 식용유지류의 분류 ····· 43
〈표 Ⅱ-23〉 식용유지류의 제조 시 규격 ····· 44
〈표 Ⅱ-24〉 식용유지류의 화학적 시험 ····· 44

〈표 Ⅲ-1〉 국내 폐식용유 관련 화재폭발 사고사례 ····· 49
〈표 Ⅲ-2〉 국외 식용유 관련 화재폭발 사고사례 ····· 50

〈표 Ⅳ-1〉 식물성 기름별 지방산 조성 ····· 60
〈표 Ⅳ-2〉 지방산의 종류 및 특징 ····· 61
〈표 Ⅳ-3〉 반복되는 튀김(frying) 중 발생하는 식물성 기름의 화학적 변화 ····· 64
〈표 Ⅳ-4〉 145 ℃ 2시간 가열한 식물성기름 내 아크롤레인 함량 ····· 67
〈표 Ⅳ-5〉 2시간 동안 가열한 온도별 땅콩기름 내 아크롤레인 함량 ····· 67
〈표 Ⅳ-6〉 식물성 기름의 상온 보관 중 휘발성 성분 ····· 67
〈표 Ⅳ-7〉 식물성 기름의 자기 발열(self-heating) 경향 ····· 70
〈표 Ⅳ-8〉 식물성 기름의 발화 특성 ····· 70
〈표 Ⅳ-9〉 요오드가에 따른 식물성 기름의 분류 ····· 73
〈표 Ⅳ-10〉 폐식용유의 인화점 ····· 75
〈표 Ⅳ-11〉 평가대상 시료 목록 ····· 76
〈표 Ⅳ-12〉 화재·폭발 특성 평가 항목 ····· 77
〈표 Ⅳ-13〉 인화점 시험방법의 종류 ····· 78
〈표 Ⅳ-14〉 인화점 시험방법에 따른 승온 속도 ····· 79

〈표 Ⅳ-15〉 인화점 측정 계산 및 정밀도 ····· 79
〈표 Ⅳ-16〉 열분석 방법 ····· 80
〈표 Ⅳ-17〉 DSC measuring cell 사양 ····· 82
〈표 Ⅳ-18〉 TGA 사양 ····· 85
〈표 Ⅳ-19〉 폐식용유 인화점 시험결과 ····· 86
〈표 Ⅳ-20〉 시료별 DSC 결과 요약 ····· 87
〈표 Ⅳ-21〉 승온속도별 DSC 결과의 Kissinger 분석 ····· 90
〈표 Ⅳ-22〉 시료별 TGA 결과 요약 ····· 92

그림목차

[그림 Ⅱ-1] 1차 에너지 대비 신·재생에너지 생산량 증가 추이 ····· 11
[그림 Ⅱ-2] 연도별 재생에너지 생산량 ····· 11
[그림 Ⅱ-3] 바이오에너지 ····· 12
[그림 Ⅱ-4] 연도별 바이오에너지 생산량 ····· 13
[그림 Ⅱ-5] 바이오연료의 종류 ····· 14
[그림 Ⅱ-6] 연도별 바이오연료 생산량 ····· 15
[그림 Ⅱ-7] 바이오디젤 전환 반응식 ····· 19
[그림 Ⅱ-8] 바이오디젤 원료(폐식용유) 수급 현황 ····· 21
[그림 Ⅱ-9] 폐식용유의 연도별 재활용 폐기물량, 제품판매량, 가동업체수 ···· 22
[그림 Ⅱ-10] 폐식용유의 재활용 과정 ····· 24
[그림 Ⅱ-11] 폐식용유로부터 바이오디젤 및 바이오중유 제조 과정 ····· 24
[그림 Ⅱ-12] 폐식용유 재활용업의 종업원수(2022년) ····· 25
[그림 Ⅱ-13] 폐기물 분류체계 ····· 31

[그림 Ⅲ-1] 폐식용유 재활용업 사업장의 연도별 재해자수 ····· 47
[그림 Ⅲ-2] 폐식용유 재활용업 사업장의 사고 발생형태별 재해자수 ····· 48
[그림 Ⅲ-3] 사고 발생 탱크 ····· 51
[그림 Ⅲ-4] 사고 당시 폭발 사진 ····· 52
[그림 Ⅲ-5] 사고 후 현장 사진 ····· 53

[그림 Ⅳ-1] 식용유 품목별 판매액 비중 ····· 57

[그림 Ⅳ-2] 트리글리세라이드 구조 ····· 58
[그림 Ⅳ-3] 포화지방산 및 불포화지방산 명명법 ····· 59
[그림 Ⅳ-4] FAME 제조 ····· 60
[그림 Ⅳ-5] 튀김 중 기름의 물리적, 화학적 변화 ····· 64
[그림 Ⅳ-6] 트리글리세라이드의 가수분해 반응 ····· 65
[그림 Ⅳ-7] 트리글리세라이드의 반응 site ····· 65
[그림 Ⅳ-8] 고올레산 해바라기유와 팜유류의 발연점 변화 ····· 73
[그림 Ⅳ-9] 폐식용유 시료 5종 ····· 76
[그림 Ⅳ-10] 시판 식용유 3종 ····· 77
[그림 Ⅳ-11] 클리브랜드 개방식 인화점 시험기 ····· 78
[그림 Ⅳ-12] DSC 측정 원리 ····· 81
[그림 Ⅳ-13] DSC 열유속 예시 ····· 81
[그림 Ⅳ-14] DSC 장비 ····· 82
[그림 Ⅳ-15] TGA 질량변화 측정 ····· 84
[그림 Ⅳ-16] TGA 장비 ····· 84
[그림 Ⅳ-17] 폐식용유 및 식용유의 DSC 곡선 ····· 87
[그림 Ⅳ-18] UCO D의 승온속도별 DSC 곡선 ····· 90
[그림 Ⅳ-19] UCO D의 Kissinger plot ····· 91
[그림 Ⅳ-20] 폐식용유 및 식용유의 TGA, SDTA, DTG 곡선 ····· 92
[그림 Ⅳ-21] 사고 발생 사업장 폐식용유의 TGA 결과 ····· 93

Ⅰ. 서 론

Ⅰ. 서 론

1. 연구 배경 및 목적

석유 자원 고갈과 기후변화 우려로 석유 연료를 대체하는 재생가능 대체 에너지원으로써 바이오디젤이 개발되었다. 신재생 연료 의무 혼합제도(RFS, Renewable Fuel Standard) 시행에 따라 정유사들은 2024년 기준, 바이오디젤 4%가 섞인 경유를 공급하고 있으며 2030년까지 혼합비율이 8%까지 상향될 예정이다. 바이오디젤은 식물성 기름이나 동물성 지방을 알코올과 반응시켜 만든 장쇄 지방산(long chain fatty acids)의 모노 알킬 에스테르(mono-alkyl esters)로 정의할 수 있다.

바이오디젤 공급 원료로써 폐식용유는 식물성 원료유의 수입을 대체하고 생산 단가를 낮출 수 있어 폐식용유의 수거 확대 노력과 전처리 기술개발 및 설비 투자가 이어지고 있다. 2022 기준 국내 80개의 사업장이 폐식용유 재활용업으로 등록되어 폐식용유를 이용하여 중간 가공하거나 최종제품으로 제조하고 있으며 2개 업체를 제외하고 모두 종업원 수 50인 미만이고, 이 중 40개 업체는 10인 미만이다.

폐식용유와 같은 유지(油脂)를 저장탱크에서 장기간 방치하는 경우 산패[1] 작용 등으로 발생한 가연성가스가 체류할 가능성이 크며, 용접 등의 화기 작업 중 발생한 불티가 탱크 내부로 비산할 경우 화재·폭발이 발생할 수 있다. 2006년과 2022년 폐식용유 저장탱크 상부에서 용접 작업 중 발생한 폭발 사고로 각각 3명, 1명이 사망한 사례가 대표적이다.

따라서 폐식용유의 저장 및 취급 관련 사업장의 실태를 파악하고, 발화 특성 파악을 통해 사고 예방을 위한 안전관리 방안을 제시하고자 한다.

---

1) 산패(rancidity) : 유지분이 장기간 방치되면 가수분해나 산화로 인하여 과산화물이 생성되고 분해되면서 알데히드, 케톤 등이 생성되며 바람직하지 않은 맛과 냄새를 생성하는 현상

2. 연구 내용

본 연구과제의 수행 내용 및 범위는 다음과 같다.

- 폐식용유 관련 선행연구 및 문헌 고찰
- 폐식용유 저장 및 취급 관련 사업장 방문 조사 및 사고사례 분석
- 폐식용유의 화재폭발 특성 평가
- 폐식용유 관련 공정의 사고 예방을 위한 안전관리 방안

3. 연구 방법

본 연구과제의 주제별 연구 방법은 다음과 같다.

- 국내외 선행연구 및 문헌 고찰
  - 국내외 폐식용유 관련 선행연구
  - 관련 법규/기준 등 규제 현황
- 폐식용유 저장 및 취급 관련 사업장 방문 조사 및 사고사례 분석
  - 폐식용유의 저장 및 취급, 정제공정 정보 파악
  - 폐식용유 관련 사고사례 조사
- 폐식용유의 화재폭발 특성 평가
  - 취급 조건에 따른 특성 변화(열분석, 인화점 등) 분석
- 폐식용유 관련 사고 예방을 위한 안전관리 방안

4. 용어의 정의

본 보고서에서 사용되는 용어의 정의는 다음과 같다.

(가) “식용유”란 식용유지류 중 식물성유지류를 의미하며, 전통기름 시장으로 별도 분류되는 참기름, 추출참깨유, 추출들깨유와 향미유로 분류되는 고추씨기름을 제외하고, 콩기름, 옥수수유, 카놀라유, 미강유, 해바라기유, 목화씨기름, 땅콩기름, 올리브유, 팜유류, 야자유로 정의한다[2].

(나) “석유대체연료”란 석유제품 연소 설비의 근본적인 구조 변경 없이 석유제품을 대체하거나 석유제품에 혼합하여 사용할 수 있는 연료(석탄과 천연가스는 제외)로서 바이오연료(생물유기체를 변환시켜 생산한 연료), 재생 합성연료(수소와 재생탄소를 합성하여 생산한 연료) 등 대통령령으로 정하는 것을 말한다[3].

(다) “바이오디젤연료유”란 자동차 연료용 바이오에탄올 및 이를 석유제품인 휘발유와 혼합하여 제조한 연료를 말한다[4].

(라) “폐기물”이란 쓰레기, 연소재, 오니, 폐유, 폐산, 폐알칼리 등 동물의 사체 등으로서 사람의 생활이나 사업 활동에 필요하지 아니하게 된 물질을 말한다.

(마) “처리”란 폐기물의 수집, 운반, 보관, 재활용, 처분을 말한다.

(바) “재활용”이란 다음 각 목의 어느 하나에 해당하는 활동을 말한다. ① 폐기물을 재사용·재생이용하거나 재사용·재생이용할 수 있는 상태로 만드는 활동 ② 폐기물로부터 「에너지법」 제2조제1호에 따른 에너지를 회수하거나 회수할 수 있는 상태로 만들거나 폐기물을 연료로 사용하는

2) 추석 등 명절엔 식용유 중 ‘카놀라유’ 가장 인기 - 농림축산식품부 보도자료(2017.9.26.)
3) 석유 및 석유대체연료 사업법 제2조(정의)
4) 석유 및 석유대체연료 사업법 시행령 제5조(석유대체연료의 정의)

활동으로서 환경부령으로 정하는 활동

(사) “폐기물처리시설”이란 폐기물의 중간처분시설, 최종처분시설 및 재활용시설로서 대통령령으로 정하는 시설을 말한다.

Ⅱ. 폐식용유 관련 현황

Ⅱ. 폐식용유 관련 현황

1. 신재생에너지 현황(바이오에너지 중심)

우리나라를 포함한 세계 각국에서 온실가스 감축과 탄소중립의 주요 수단으로 신재생에너지 보급 확대의 중요성이 더욱 강조되고 있다. '신에너지'란 기존의 화석연료를 변환시켜 이용하거나 수소·산소 등의 화학반응을 통하여 전기 또는 열을 이용하는 에너지를 말하며, '재생에너지'는 햇빛·물·지열·강수·생물유기체 등을 포함하는 재생 가능한 에너지를 변환시켜 이용하는 에너지를 말한다[1]. 신재생에너지(new and renewable energy)는 한국에서만 사용되는 개념으로 국제적으로는 재생에너지(renewable energy)로 통용된다.

국내 신재생에너지 기술은 신에너지 및 재생에너지 개발·이용·보급촉진법(이하 신재생에너지법) 제2조에 의해 11개의 에너지원으로 분류하고 있으며, 기술별로 다양한 원리에 의해 에너지가 생산되고 있다〈표 Ⅱ-1〉.

〈표 Ⅱ-1〉 신재생에너지 분류 및 기술 개요

구분	분류	기술 개요
신에너지	수소에너지	기체 상태의 수소를 연소시켜 발생하는 폭발력을 기계적 운동에너지로 전환하거나, 수소를 다시 분해하여 에너지원으로 활용하는 방식
	연료전지	연료가 가진 화학에너지를 전기화학반응을 통해 전기에너지로 바꾸는 에너지 변환장치를 활용하는 방식
	석탄 액화·가스화	석탄 등의 저급원료를 고온, 고압에서 불완전연소 및 가스화 시켜 가스터빈이나 증기터빈을 구동하여 전기를 생산하는 방식

1) 산업통상자원부, 한국에너지공단. 2022년 신·재생에너지 보급통계. 2023.

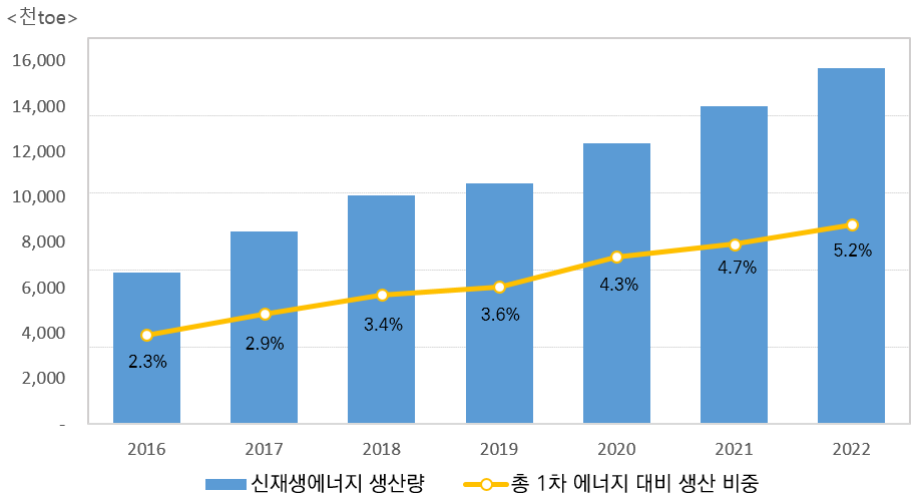
〈표 Ⅱ-1〉 (계속)

구분	분류	기술 개요
재생에너지	태양에너지	·태양열 : 태양열을 모아 고온의 공기, 수증기를 만들어 터빈을 돌려 발전하는 방식 ·태양광 : 태양전지를 이용하여 태양 빛을 직접 전기에너지로 변환시키는 발전 방식
	풍력	바람의 운동에너지를 이용하여 전기에너지를 생산하는 발전 방식
	수력	높은 곳에서 낮은 곳으로 흐르는 물의 위치에너지를 터빈의 운동에너지로 변환하여 전기를 얻는 발전 방식
	해양에너지	파랑, 조위, 온도차 등 바다의 물리적인 작용에 의해 발생하는 에너지를 전력 발전에 활용하는 방식
	지열	지구 내부에 존재하는 물(온천), 돌(마그마) 등의 열에너지를 이용하는 방식
	바이오에너지	식물 및 동물 유기물 등 모든 생물유기체(biomass)를 열분해하거나 발효시켜 에너지를 얻는 방식
	폐기물에너지	산업이나 가정에서 발생하는 가연성 폐기물을 연료로 만들거나 에너지로 이용하는 방식
	수열에너지	물의 열을 변환시켜 에너지를 생산하는 방식

[출처: SK ecoplant 누리집-NEWROOM(에코용어사전)]

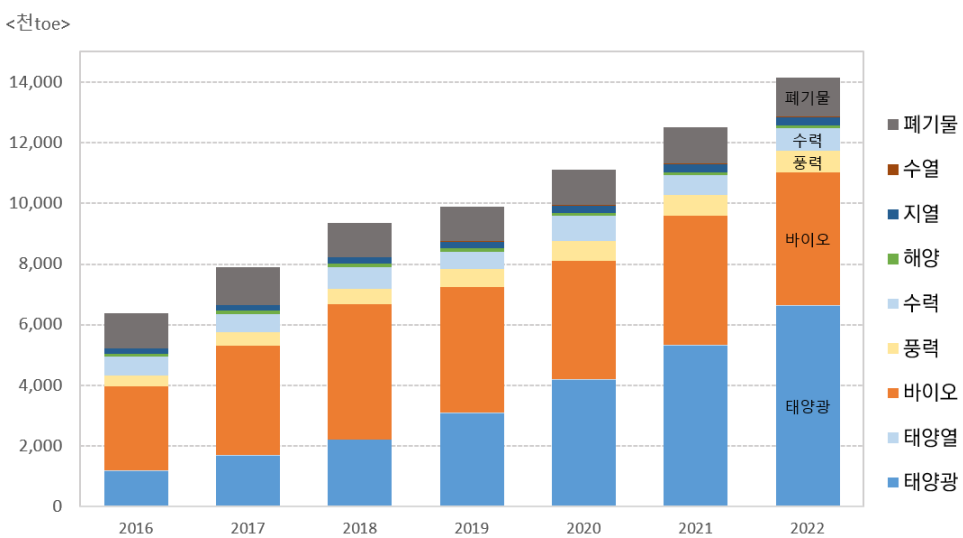
2019년 신재생에너지법 개정에 따라 한국에너지공단 신재생에너지센터에서 비재생 폐기물[2]을 제외하여 재생에너지 통계를 산출한 결과, 신재생에너지의 생산량과 총 1차 에너지[3] 대비 생산 비중은 매년 꾸준히 증가하고 있다[그림 Ⅱ-1]. 2022년 생산량은 2021년 대비 12.18% 증가하여 15,706천toe[4]이며, 생산 비중은 2021년 4.66%에서 2022년 5.17%로 에서 0.51% 증가하였다. 한국에서 재생에너지 사용 비율이 빠르게 증가하고 있지만, 여전히 주요 국가들에 비해 낮은 수준을 유지하고 있는 것으로 조사되어[5] 에너지 분야의 탄소중립을 위한 국가 차원의 신재생에너지 확대 필요성이 커지고 있다.

2) 산업폐기물, 폐기물고형연료, 생활쓰레기, 대형 도시쓰레기 중 생물학적으로 분해되지 않는 폐기물
3) 1차 에너지 : 오랜 세월 동안 자연적으로 형성된 천연 상태의 가공되지 않은 에너지를 말함. 석탄, 석유, 천연가스, 수력, 원자력, 태양열, 풍력, 바이오매스, 지열 등이 예임.
4) 석유환산톤(TOE:Ton of Oil Equivalent) : 각각 다른 종류의 에너지원들을 원유 1 ton의 발열량인 10^7kcal를 기준으로 표준화한 단위
5) 통계청 '한국의 지속가능발전목표(SDG) 이행 현황 2024'



[그림 Ⅱ-1] 1차 에너지 대비 신·재생에너지 생산량 증가 추이

[출처: 한국에너지공단, 신재생에너지센터의 통계자료 가공]



[그림 Ⅱ-2] 연도별 재생에너지 생산량

[출처: 한국에너지공단, 신재생에너지센터의 통계자료 가공]

[그림 Ⅱ-2]는 연도별로 재생에너지의 생산량 추이를 나타낸 것으로 2022년 기준 국내 총 14,134,169toe 재생에너지 중 바이오에너지는 27.8%로 태양광 42.1%에 이어 큰 비중을 차지하였으며, 태양광의 경우 2017년과 비교하여 생산량이 3배 이상 증가하였다.

1) 바이오에너지

재생에너지 중 바이오에너지는 동, 식물 또는 파생 자원(바이오매스[6])을 직접 또는 생·화학적, 물리적 변환 과정을 통해 액체, 기체, 고체연료나 전기·열에너지 형태로 이용하는 것을 말한다. 바이오에너지는 생물 기반의 지역 편중 없이 생산할 수 있고, 자동차는 물론 선박, 항공까지 동력장치 변환 없이 사용할 수 있어 석유화학의 원료로 사용할 수 있다. 여기에 폐기물을 자원화한다는 점까지 더해져 탄소중립 과정에 없어서는 안 될 매우 중요한 에너지로 주목받고 있다[7]. 신재생에너지법 시행령 [별표1] 바이오에너지 등의 기준 및 범위(제2조 관련)에서 바이오에너지의 기준 및 범위는 〈표 Ⅱ-2〉와 같다.

[그림 Ⅱ-3] 바이오에너지

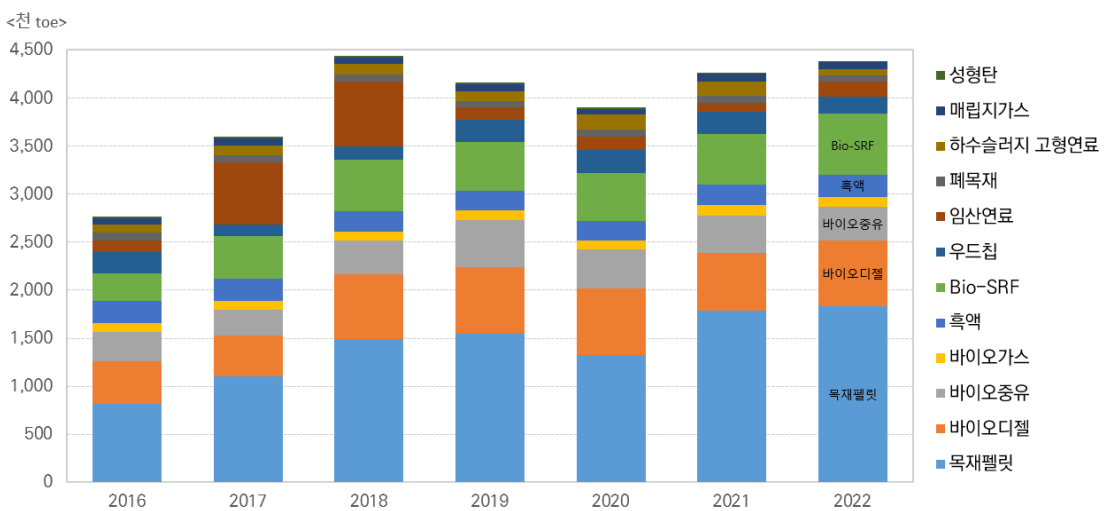
[출처: 한국에너지공단, 신재생에너지센터]

6) 태양에너지를 받는 식물과 미생물의 광합성에 의하여 생성되는 식물체, 균체
7) 전기신문. '에너지 위기에 주목받는 바이오에너지'. 2022.06.25.

〈표 Ⅱ-2〉 바이오에너지의 기준 및 범위

에너지원 종류	기준 및 범위	
3.바이오에너지	가. 기준	1) 생물유기체를 변환시켜 얻어지는 기체, 액체 또는 고체의 연료 2) 1)의 연료를 연소 또는 변환시켜 얻어지는 에너지 ※ 1) 또는 2)의 에너지가 신·재생에너지가 아닌 석유제품 등과 혼합된 경우에는 생물유기체로부터 생산된 부분만을 바이오에너지로 본다.
	나. 범위	1) 생물유기체를 변환시킨 바이오가스, 바이오에탄올, 바이오액화유 및 합성가스 2) 쓰레기매립장의 유기성폐기물을 변환시킨 매립지가스 3) 동물·식물의 유지(油紙)를 변환시킨 바이오디젤 및 바이오중유 4) 생물유기체를 변환시킨 땔감, 목재칩, 펠릿 및 숯 등의 고체연료

[그림 Ⅱ-4]는 연도별 바이오에너지 생산량 추이를 나타낸 것으로 2022년 기준 목재펠릿 42%, 바이오디젤 16%, Bio-SRF 12%, 바이오중유 8% 등의 순으로 나타났다.



[그림 Ⅱ-4] 연도별 바이오에너지 생산량

[출처 : 한국에너지공단, 신재생에너지센터의 통계자료 가공]

2) 바이오연료

바이오에너지를 생산 해내는 바이오연료는 식물, 동물, 미생물 등과 같은 바이오매스를 원료로 하여 얻어지는 생성물로서 열화학적, 생물 화학적, 물리화학적 변환 과정을 통해 고체, 액체, 기체 형태로 만들어진 연료를 말한다[8]. 화석연료와 바이오연료 모두 바이오매스에 기원하고 있으나, 장기간 탄화작용 으로 생성되는 화석연료에 비해 바이오연료는 생성과 소비 과정에서의 탄소 사이클이 균형적임에 따라 탄소 중립적 에너지라고도 불린다[9].

바이오연료는 전체 재생에너지 중 약 3%를 차지하며 주로 수송 연료에 혼합하여 사용하고 있다. 다른 신재생에너지의 적용이 불가능한 수송부문에 직접 적용이 가능하여 석유 에너지의 직접 대체효과가 높다는 장점이 있어 탄소 감축 수단으로서 상용화 및 보급이 확대되고 있다[10]. 기존 석유제품을 대체할 수 있는 바이오연료의 종류는 [그림 Ⅱ-5]와 같다. 현재 상용화되어 국내에 보급 중인 바이오연료는 바이오디젤, 바이오가스, 바이오중유가 있으며, 바이오항공유와 바이오선박유의 경우 정부에서 실증사업을 거쳐 각각 '26년 및 '25년 도입을 목표로 하고 있어 도입되면 액체 바이오연료 산업시장은 더욱 확대될 것으로 예상되고 있다.

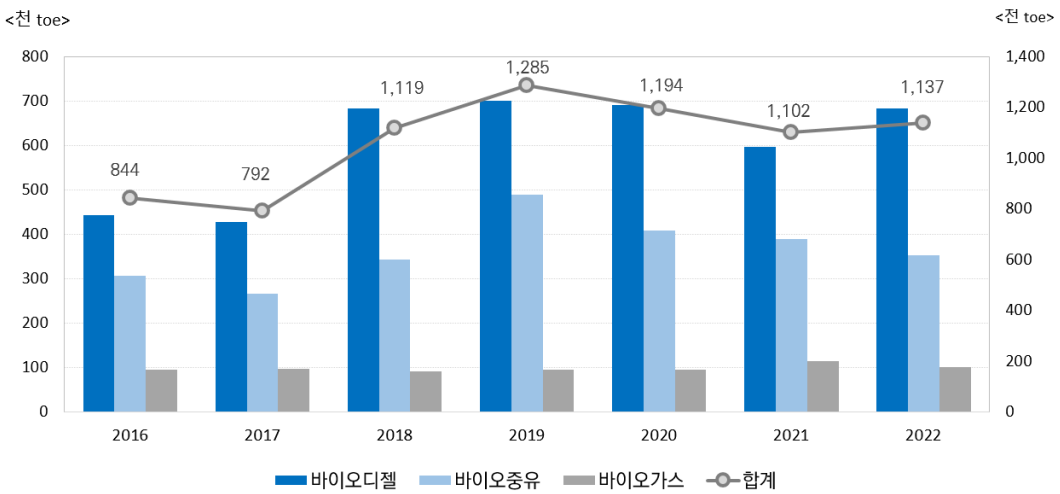
기존제품	휘발유	경유	천연가스	항공유	중유		
바이오연료	바이오에탄올	바이오디젤	바이오가스	바이오항공유	바이오중유	바이오선박유	열분해유
	바이오합성유, 합성연료(e-fuel)						

※ 바이오디젤, 바이오가스, 바이오중유(발전용)는 국내 상용화

[그림 Ⅱ-5] 바이오연료의 종류

[출처: 산업통상자원부. 친환경 바이오연료 확대 방안. 2022.]

8) 한국바이오협회 누리집
9) 박지현 등. 바이오연료. KISTEP 브리프 09(KISTEP 생명기초사업센터). 2022.
10) 김재곤. 선박용 바이오연료의 개발과 향후 전망. 탈탄소화 국제해사 동향(한국해사협력센터). 5, 2021.



[그림 Ⅱ-6] 연도별 바이오연료 생산량

[출처: 한국에너지공단 신재생에너지센터의 통계자료 가공]

[그림 Ⅱ-6]은 국내 연도별 바이오연료 생산량으로서 2020년 코로나19 대유행으로 인한 이동 제한과 경기 침체 등으로 감소하였던 생산량은 2022년에 회복세를 보였으나, 2022년은 고유가로 인한 수송용 연료의 수요 감소 및 높은 곡물 가격 영향으로 증가 폭이 둔화하였다[11].

바이오연료를 최종제품을 중심으로 물리적 형상에 따른 고체, 액체, 기체로 구분하고, 유형에 따라 〈표 Ⅱ-3〉과 같이 세분화하여 정의할 수 있으며, 이중 액체와 기체 상태의 연료가 수송용 연료로 사용되고 있다. 수송용 연료로서 경유와 섞어서 사용하는 바이오디젤의 경우, 혼합비율을 높이더라도 내연기관 자동차의 감소로 수요가 감소할 수 있으나 기술개발에 따라 항공과 해운 부문에서 바이오연료의 수요가 증가할 것으로 예상되고 있다. EU와 미국에서는 바이오연료나 폐유를 가공하여 만드는 지속 가능 항공 연료(SAF, Sustainable Aviation Fuel) 도입을 미래 감축 수단으로 적극적으로 추진하고 있다. 그러나 항공용 바이오연료는 높은 생산 비용에 따른 경제성 문제와 안정성, 바이오 원료 사용에 따른 환경과 식량 문제 등 해결해야 할 문제가 남아 있다[12].

11) 김지연 등. 제13장 국제곡물 수급 동향과 전망. 농업전망(한국농촌경제연구원). 2023.

〈표 Ⅱ-3〉 바이오연료의 물리적 형상에 따른 분류와 정의

유형 분류		정의
고체 연료	바이오 고형원료	바이오매스의 연소 또는 연료전환 기술을 이용한 지역 분산형 고효율 청정 발전 및 열 생산에 이용되는 연료
액체 연료	바이오 에탄올	재생가능한 바이오매스로부터 주로 생물학적 방법으로 합성된 바이오에탄올로써 주로 자동차용 휘발유에 혼합하여 사용할 수 있는 연료
	바이오 부탄올	폐목재와 폐농작물을 생물학적 방법으로 전환하여 자동차용 휘발유에 혼합 사용하거나, 친환경 원료로 알킬화 또는 올리고머화 과정을 통해 항공연료와 경유로 전환 가능
	바이오 디젤	식물성 유지, 동물성 지방을 메탄올과 화학적 방법으로 제조된 지방산 메틸에스테르로서 자동차용 경유에 혼합(산업통상자원부장관이 정하여 고시하는 비율)하여 사용할 수 있는 연료
	바이오 중유	동·식물성 유지, 지방산 메틸에스테르, 지방산 에틸에스테르 및 그 부산물을 원료로 하여 제조하며, 발전용 연료로 혼합사용 가능
기체 연료	바이오 가스	유기성 바이오매스, 부산물, 폐기물을 원료로 혐기성 소화를 통해 생성되며, 고질화하여 바이오메탄으로 사용하거나 바이오 수소 전환 원료로도 사용 가능

[출처: 박지현, 강유진. 바이오연료. KISTEP 브리프 09(KISTEP 생명기초사업센터). 2022.]

바이오연료는 원료에 따라 1~3세대로 구분할 수 있다. 옥수수, 팜유, 대두유 등의 식량 원료 기반은 1세대, 풀이나 나무 등 목질계, 폐식용유 및 동물성 지방 원료 기반은 2세대, 조류(algae) 등은 3세대로 구분하고 있다〈표 Ⅱ-4〉. 3세대로 갈수록 탄소 저감효과가 크지만 기술적 난이도가 높고 1세대 식용자원을 사용하는 경우 곡물 가격 상승, 식량 부족 등의 문제로 이어질 수 있어 2~3세대 비식용 자원이 차세대 연료원으로 부상하고 있다[13].

12) 에너지경제연구원. KEEI 2022 장기에너지전망. 2023.
13) 한국수출입은행. 친환경 바이오연료 시장 동향과 전망. 이슈보고서. 2023.

〈표 Ⅱ-4〉 바이오연료 원료의 세대별 구분

구분	1세대	2세대	3세대
원료	식량작물 (옥수수, 팜유, 대두유)	비식량 원료 (목질계, 폐식용유, 동물지방)	비식량 원료 (미세조류, 포집탄소, 수소)
특징	·부존량은 국가별로 상이 ·지속가능성 이슈(식량경합성)	·원료확보 제한적이나 탄소 저감효과 높음	·원료는 거의 무제한이나 확보 기술 난이도가 높음

[출처: 산업통상자원부. 친환경 바이오연료 확대 방안. 2022.]

(1) 바이오디젤

바이오디젤(biodiesel fuel)은 기존의 경유 차량 엔진의 설비 변경 없이 경유와 혼합하여 사용할 수 있는 수송용 연료이다. 바이오디젤의 원료로 가장 많이 사용되는 것은 팜유 및 팜 부산물이며, 폐식용유, 코코넛, 자트로파, 올리브 등도 이용되고 있다. 가공되지 않은 식물성 기름을 디젤 엔진에 사용할 수 있지만 점도가 높아 엔진 설비를 변경해야 하므로 디젤의 연소 특성과 유사하게 만들기 위해 가공이 필요하다. 변형 기술로는 마이크로 에멀전(micro-emulsion), 열분해 (pyrolysis), 트랜스에스테르화(trans-esterification) 등이 있으며, 트랜스에스테르화 과정이 가장 많이 사용되고 있다.

수송부문은 경제활동 전 분야에 걸쳐 직간접적으로 연관되어 있으며, 국내 에너지 소비와 탄소 배출에 영향을 미치는 중요한 부문으로 인식되고 있다[14]. 수송부문 에너지 소비는 2000년 25.9백만toe에서 2021년 36.2백만toe까지 연평균 1.8% 증가하였다[15]. 특히 연료 소비의 90% 이상을 화석연료에 의존한다는 점에서 발전 및 기타 산업 부문에 비해 대체 연료 사용의 기회가 매우 제한적인 편이다. 이에 따라 수송부문의 연료 사용 증가는 온실가스 배출량을 증가시키는 결과를 초래하였다. 정부는 수송부문의 온실가스 배출을 줄이기 위해 2015년 7월 신재생에너지 연료 혼합의무화제도(RFS, Renewable Fuel Standard)를

14) 강효녕, 서동희. 수송부문의 연료 간 대체와 이산화탄소 배출. 자원·환경경제연구 제332권 제1호, 2023.
15) 에너지경제연구원. KEEI 2022 장기에너지전망. 2023.

시행하였다. 수송용 연료 부문에 대한 신재생에너지원의 공급 비중을 확대하기 위한 정책으로써, 석유정제업자에게 차량용 경유에 일정 비율 이상의 바이오디젤을 혼합하도록 하고 있으며 정유사가 바이오디젤 생산업자 로부터 구매한 후, 일반 경유에 혼합하여 소비자에게 공급하고 있다. 이는 2013년 개정된 신·재생에너지법 제23조의 2(신·재생에너지 연료 혼합의무 등)에 근거하여 시행되었으며, 혼합의무 비율은 제도 도입 준비기간에 2%로 시작하여 현재까지 4%가 적용되고 있다. 또한 「2030년 국가 온실가스 감축목표 상향 안」[16] 에서는 2050년 탄소중립을 달성하고자 2030년 수송부문의 이산화탄소 감축목표를 37.8%로 상향 조정하면서 2030년까지 바이오디젤 혼합의무 비율을 8%로 확대하기로 하였다[17]〈표 Ⅱ-5〉. 단, 겨울철 시동 결함 등의 기술적 한계로 인해 최대 5%까지만 확대할 수 있어 일반 경유와 화학적 성상이 같은 차세대 바이오디젤[18]을 도입하여 2030년까지 혼합비율을 3% 더 확대하기로 하였다.

〈표 Ⅱ-5〉 연도별 경유에 대한 바이오디젤 혼합의무 비율

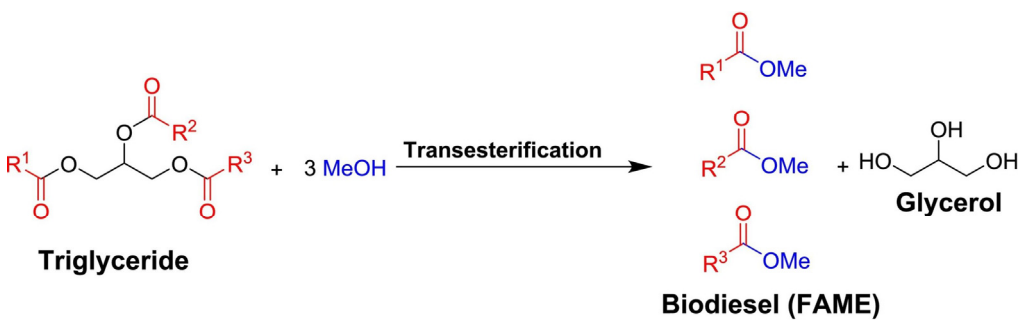
연도	'21년 7월 ~'23년	'24년~'26년	'27년~'29년	'30년~
혼합의무비율	3.5%	4%	4.5%	8%

[출처: 신에너지 및 재생에너지 개발·이용·보급 촉진법 시행령 [별표6] 신·재생에너지 연료의 혼합량 산정 계산식]

바이오디젤은 크게 정제, 반응, 분리, 증류, 출하 5단계를 거쳐 생산된다. 파이프를 타고 이동한 폐식용유나 동식물성 유지에 남아 있는 잔여 이물질을 원심 분리기를 통해 제거하고, 이후 메탄올과 반응시킨 후 알코올을 분리하는 단계를 거쳐 바이오디젤 원유를 뽑아내며, 고순도 기름을 위해 정제하여 투명한 바이오디젤을 생산하게 된다.

16) 산업통상자원부 2022년 11월
17) 강효녕, 서동희. 수송부문의 연료 간 대체와 이산화탄소 배출. 자원·환경경제연구 제332권 제1호, 2023.
18) 차세대 바이오디젤(HBD, Hydrotreated Biodiesel) 동·식물성 유지에 수소를 첨가하여 생산하며, 일반 디젤과 화학적 성상이 동일하여 기존 바이오디젤(메탄올 첨가)의 겨울철 시동결함 극복 가능

FAME(Fatty Acid Methyl Ester)은 바이오디젤의 화학 용어로써 고분자량의 기름 및 지방 등의 원료를 촉매(일반적으로 수산화나트륨)과 반응을 통해 알코올(주로 메탄올)과 반응시켜 트랜스에스테르화(trans-esterifaction) 과정을 통해 저분자량 에스테르(FAME)가 생성된다[그림 Ⅱ-7]. 알코올과의 반응은 3개의 FAME을 생성하고, 부산물로 글리세롤을 방출하게 되며, 글리세롤은 동물 사료 또는 다양한 화학 공정에서 사용된다. 바이오디젤은 경유와 달리 약 10%의 산소를 포함하고 있어 연소 시 완전연소가 일어날 가능성이 높아 일산화탄소 등의 대기오염물질이 40~60% 이상 적게 배출된다는 장점이 있다.



[그림 Ⅱ-7] 바이오디젤 전환 반응식

(2) 바이오항공유

지속 가능 항공 연료(SAF)라고 불리는 바이오 항공유는 폐식용유, 동·식물성 기름, 셀룰로스 및 해조류 등의 바이오매스 기원 원료를 이용하여 발효, 촉매 공정을 통해 전환하게 되며, 석유계 항공유와 매우 유사한 성분으로 제조하는 항공유이다[19]. 일반 항공유와 혼합해 사용할 수 있으며 기존 항공유 대비 탄소 배출량을 40~82%까지 감축할 수 있는 것으로 알려져 있다[20]. EU는 2025년부터 EU 27개국에서 출발하는 모두 항공기들에 대해 최소 2% 이상의 SAF 혼합을 의무화한 바 있으며, 혼합비중은 2030년 6%에서 2050년 70%로 5년마다 상향될

19) 한국수출입은행. 친환경 바이오연료 시장 동향과 전망. 이슈보고서. 2023.
20) 한국기후변화연구원. 바이오항공유 산업지원 및 활용 기획연구. 2017년 국토교통연구 기획사업 기획연구 보고서. 2019.

예정이다. 국내의 경우 2024년 석유 및 석유대체연료 사업법 개정을 통해 정유사가 SAF의 원료가 되는 바이오연료, 재생합성 연료 등을 팔 수 있도록 함에 따라 정유사들은 관련 생산 설비를 구축하는 등 제조 및 판매를 준비하고 있다. 바이오항공유 생산기술은 원료 및 공정에 따라 4가지 유형(OTJ, STJ, ATJ, GTJ)으로 분류되며, 이 중 OTJ(Oil-to-Jet)가 폐식용유 및 동·식물성 기름의 수소 처리를 통해 바이오항공유를 생산하는 기술이다. 에스테르 전이반응을 통해 생성된 지방산 메틸에스테르(FAME)에 수소첨가반응(hydrotreatment)을 통해 파라핀 성분의 HVO(Hydro-treated Vegetable Oil)을 생산하게 된다.

(3) 바이오중유

중유란 원유에서 LPG, 휘발유, 등유 등을 모두 추출하고 남은 기름으로 주로 화학 발전과 보일러에 쓰인다. 바이오중유는 동·식물성 기름, 바이오디젤 찌꺼기, 하수종말처리장 폐기물 찌꺼기 등을 원료로 만든 연료로서 2014년부터 국내에서 활용되고 있는 발전용 중질유의 대체 연료이다. 2012년부터 신재생에너지 공급의무화제도(RPS, Renewable Portfolio Standard)를 시행함에 따라 신재생에너지를 제외한 설비용량 500MW 이상 보유한 발전 사업자에게 총 화력발전량의 일정 비율 이상을 신재생에너지로 공급하도록 의무화하였으며 2024년 13.5%에서 2030년까지 25%로 확대될 예정이다. 2018년 석유 및 석유대체연료 사업법 시행규칙 제3조의3(석유대체연료의 종류)을 신설하면서 바이오중유를 석유대체연료의 종류에 포함하였으며, 2024년에는 폐식용유를 바이오중유로 재활용할 수 있도록 폐기물관리법 시행규칙 별표5의 3 폐기물의 재활용 기준에 추가되었다.

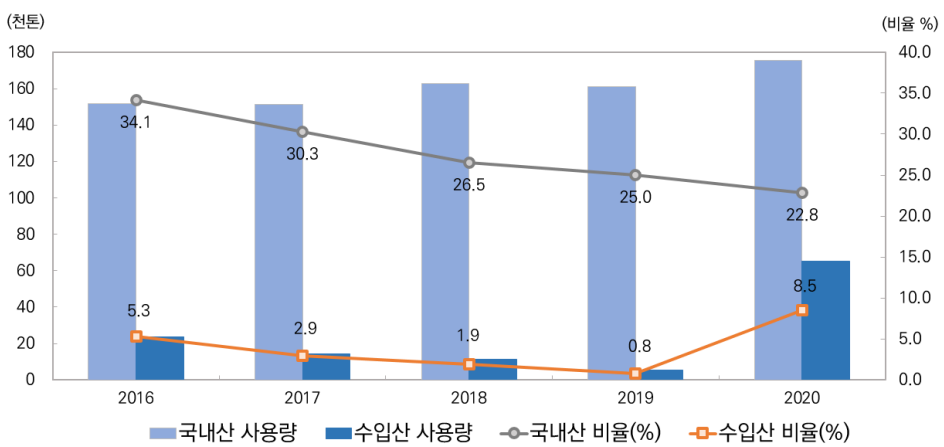
바이오중유는 석유제품(중유) 생산과정인 정제·증류 과정 없이 전처리(불순물을 필터나 촉매로 제거) 공정, 처리(중화, 색, 냄새 등 제거) 공정, 혼합(품질기준에 맞게 혼합) 공정을 통해 생산된다[21].

21) 한국바이오연료포럼 누리집

2. 폐식용유의 재활용 현황

1) 폐식용유의 발생 및 처리 현황

폐식용유(WCO, Waste Cooking Oil 또는 UCO, Used Cooking Oil)은 해바라기유, 야자유, 유채유, 콩기름 등의 식용 식물성 기름을 사용하여 조리하거나 튀기는 과정에서 가정 및 산업에서 발생하는 음식물 쓰레기로 정의할 수 있다. 국내에서 사용되는 바이오디젤의 원료는 국내산 원료로는 폐식용유가 거의 유일한 원료원으로 2020년 기준 전체 원료 중 22.8%를 차지하였으며, 대두유와 팜유 및 팜 부산물 등이 76.1%로 전량 수입되고 있어 국내산 원료 다변화 기술개발이 필요한 실정이다. 2009년 77,000톤의 폐식용유가 바이오디젤의 원료로 사용되었으며, 바이오디젤 생산량이 증가함에 따라 투입되는 폐식용유의 양도 증가하여 2020년에는 174,000톤이 활용되었다. 이는 국내에서 확보가능한 폐식용유의 양의 최대치에 가까운 값이며, 폐식용유의 수입량도 2009년 16,000톤에서 2020년 65,200톤으로 증가하였다[26].

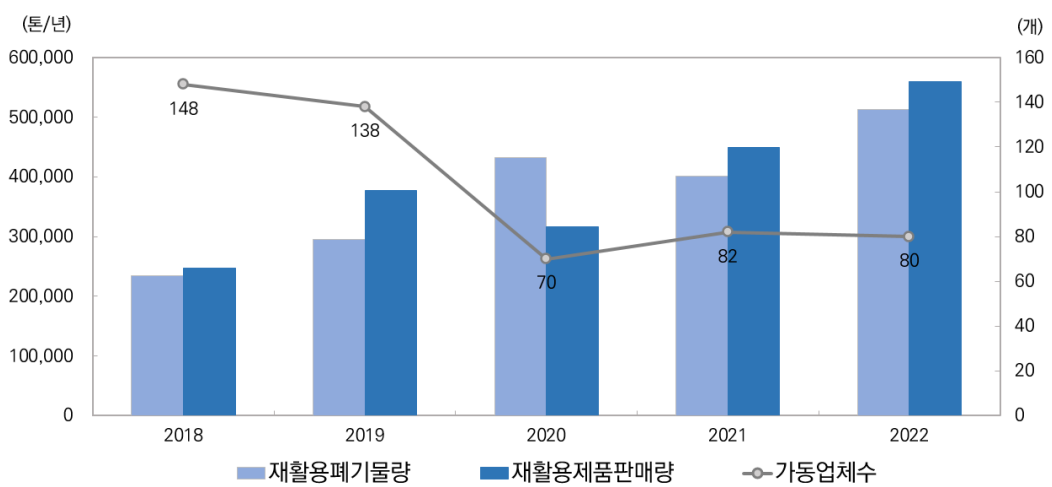


[그림 Ⅱ-8] 바이오디젤 원료(폐식용유) 수급 현황

[출처: 기후솔루션. 착한 기름은 없다-한국 바이오연료 정책 현황과 개선과제. 2021.]

유럽의 경우, 바이오연료 생산 시 옥수수, 대두, 팜유 대신 폐식용유를 사용하는 경우 이중(double-counted) 탄소 배출권을 부여받고 있어 바이오연료의 원료로서 폐식용유 수요가 증가하고 있으며 이를 충족시키기 위해 폐식용유 수입도 증가하고 있다. 그러나 중국에서 수출되는 폐식용유 중 팜유 등 사용하지 않은 유지가 폐식용유에 혼합 또는 위장 수입되는 경우도 발생하고 있어 유럽에서는 바이오디젤에 사용되는 폐식용유의 원산지에 대해 검증하는 시스템을 도입하였다. 우리나라의 경우 수입되는 폐식용유의 공급망은 정확히 파악되지 않고 있어 보완이 필요하다는 의견이 제시되고 있다[22].

[그림 Ⅱ-9]는 폐식용유 재활용 폐기물량, 업체수 등을 나타낸 그래프로 재활용 폐기물량은 업체가 수탁받은 폐기물을 연내에 재활용 처리한 총량, 재활용 제품판매량은 중간원료 및 최종 재활용 제품의 연간 총판매량, 가동업체 수는 폐기물을 수탁하여 재활용 처리한 업체 수를 말한다. 국내 폐식용유 재활용 가동업체 수는 2020년 큰 폭으로 감소한 이후, 2021년과 2022년은 80여 개 수준으로 유지되고 있다.



[그림 Ⅱ-9] 폐식용유의 연도별 재활용 폐기물량, 제품판매량, 가동업체수

[출처: 국가통계포털]

22) 기후솔루션. 착한 기름은 없다-한국 바이오연료 정책 현황과 개선과제. 2021.

세계적으로 폐식용유 시장은 사용 분야의 확대 추세, 식물성 유지에 비해 저렴한 비용 등에 힘입어 큰 성장세를 이어가면서 폐식용유를 수집, 가공 및 바이오연료를 생산하는 업체들도 늘어나고 있다. 국내의 경우 지속 가능 항공유(SAF) 생산을 위한 법적 근거가 마련되면서 국내 정유사들은 기존 정유 공정에 SAF 설비를 투입하거나 공장을 짓는 등 사업을 본격화하고 있다[23].

2) 폐식용유 재활용 과정

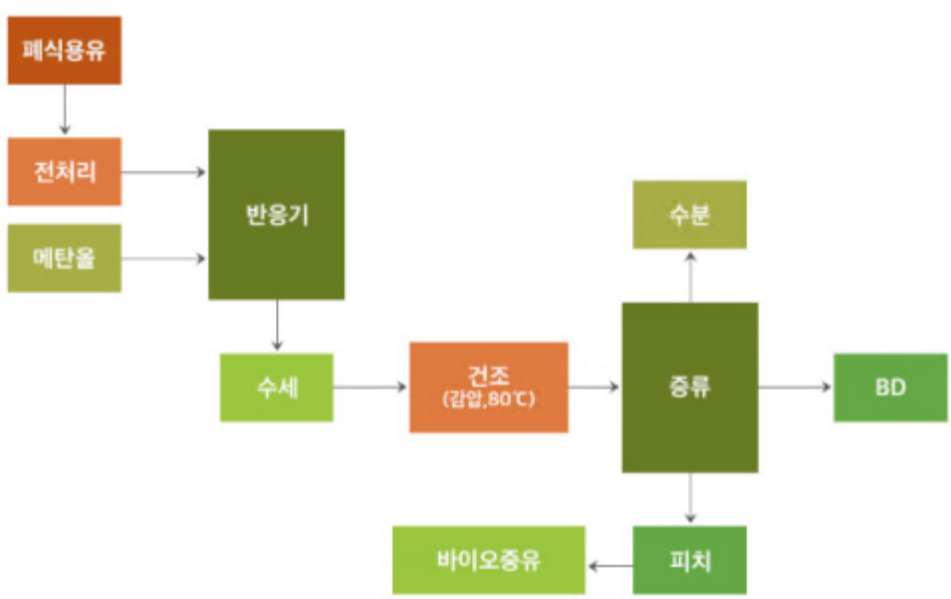
폐식용유의 물리적 특성인 유지(油紙)의 종류, 함수율, 산가(acid value) 등은 에스테르교환반응에 의한 바이오디젤의 품질 및 생성량 등에 영향을 주는 중요한 요인이며 특히 유지의 열화 정도를 나타낸다[24]. 폐식용유에는 튀김에 사용되는 재료 등의 이물질과 동물성 지방인 포화지방산, 필요 이상의 수분 등이 존재하여 바이오디젤의 원료로 사용하기 위해서는 반드시 정제 과정을 거쳐야 한다.

폐식용유의 재활용 과정을 [그림 Ⅱ-10]에 정리하였다. 폐식용유는 폐기물 수집·운반업 또는 폐기물 재활용업으로 신고 및 허가된 사업장에서 캔이나 탱크로리로 수거하게 된다. 수거된 폐식용유는 용기로부터 분리 작업을 한 후, 이물질 및 수분 제거 등의 정제 과정을 거쳐 바이오디젤 제조공장으로 납품된다. 폐식용유에서 발견되는 물은 자유수 또는 결합수로써 탈수는 일반적으로 자유수를 제거하는 처리를 말하며 물과 기름이 섞여 있는 경우, 탈수로 물을 제거하기 전 유화를 분해하기 위해 탈 유화제를 사용해야 한다. 탱크에 넣고 일정 시간 방치되는 경우 수분이 분리되며, 더 빠르게 하기 위해서는 교반시키면서 증발을 통해 물을 제거할 수 있다.

23) 서울경제. 제도권 들어온 '폐식용유로 만든 항공유'. 2024.1.20.
24) 황선일. 음식점 등에서 배출되는 폐식용유의 리사이클 시스템. 고경력과학기술인. https://www.reseat.or.kr.

수거	· 식당, 급식소, 식품공장 등에서 발생한 폐식용유를 폐기물 수집·운반 업체 또는 폐기물 재활용업체에서 수거(18 L 캔 또는 탱크로리)
보관	· 입고된 폐식용유를 파레트에 쌓아 보관하거나 탱크로리로 입고될 경우, 저장탱크에 투입
여과	· 캔의 경우 가른 면을 아래로 하여 여과장치에 쌓아 이물질 걸러냄
가열	· (40~70) ℃로 가열하여 수분을 제거함
침전	· 침전을 통해 유분, 물, 침전물 세 개 층으로 분리되면 물과 침전물을 빼냄
출고	· 정제를 마친 정제회수유를 탱크로리에 상차하여 바이오디젤 공장으로 납품

[그림 Ⅱ-10] 폐식용유의 재활용 과정



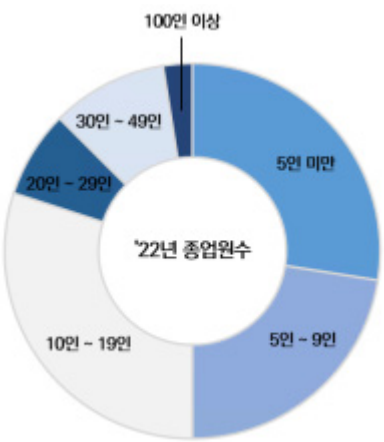
[그림 Ⅱ-11] 폐식용유로부터 바이오디젤 및 바이오중유 제조 과정

[출처: 바이오연료포럼 누리집]

3) 폐식용유 재활용업 사업장 현황

환경부 자원순환정보시스템의 2022년 폐기물 재활용 실적 및 업체 현황을 통해 확인한 국내 폐식용유 재활용업체를 〈표 Ⅱ-6〉에 정리하였다. 폐식용유 재활용 사업장의 종업원 수 분포를 살펴보면 종업원 수 10인 미만의 업체 비율이 전체 80개 재활용업체 가운데 과반을 차지하는 것으로 나타났으며, 이는 상당수 재활용업체의 규모가 영세한 것으로 추정된다[그림 Ⅱ-12].

폐식용유 재활용업의 등록 형태는 종합재활용업 55개, 중간재활용업 21개, 최종재활용업 2개, 폐기물처리 신고자 2개 순으로 폐기물 재활용시설을 갖추고 중간재활용업과 최종재활용업을 함께 영업하는 종합재활용업이 69%를 차지하였다.



종업원수	'22년 업체수
5인 미만	22 (28%)
5인 ~ 9인	18 (23%)
10인 ~ 19인	24 (30%)
20인 ~ 29인	6 (8%)
30인 ~ 49인	8 (10%)
100인 이상	2 (3%)
계	80

[그림 Ⅱ-12] 폐식용유 재활용업의 종업원수(2022년)

[출처 : 국가통계포털]

〈표 Ⅱ-6〉 폐식용유의 재활용업체 현황

연번	근로자수	등록형태	구분	재생제품
1	2	종합 재활용업	사업장일반폐기물	회수유
2	5	종합 재활용업	사업장일반폐기물	가루비누,세탁비누
3	4	종합 재활용업	사업장일반폐기물	재활용비누
4	5	종합 재활용업	사업장일반폐기물	회수유
5	25	종합 재활용업	사업장일반폐기물	바이오디젤
6	19	종합 재활용업	사업장일반폐기물	원료
7	6	종합 재활용업	사업장일반폐기물	중간가공폐기물
8	13	종합 재활용업	사업장일반폐기물	바이오디젤용원료
9	11	종합 재활용업	사업장일반폐기물	표백비누, 재활용비누 등
10	12	종합 재활용업	사업장일반폐기물	정제유(대두유).,지방산
11	32	종합 재활용업	사업장일반폐기물	폐식용유
12	10	종합 재활용업	사업장일반폐기물	몰드윤활유
13	167	종합 재활용업	사업장일반폐기물	바이오디젤
14	8	종합 재활용업	사업장일반폐기물	정제대두유,정제유
15	33	종합 재활용업	사업장일반폐기물	단미사료,바이오디젤원료
16	15	종합 재활용업	사업장일반폐기물	음폐유
17	5	종합 재활용업	사업장일반폐기물	폐동식물유
18	4	종합 재활용업	사업장일반폐기물	회수유
19	13	종합 재활용업	사업장일반폐기물	-
20	4	종합 재활용업	사업장일반폐기물	유지
21	6	종합 재활용업	사업장일반폐기물	-
22	10	종합 재활용업	사업장일반폐기물	바이오원료
23	11	종합 재활용업	사업장일반폐기물	-
24	5	종합 재활용업	사업장일반폐기물	폐식용유
25	7	종합 재활용업	사업장일반폐기물	중간가공폐기물
26	7	종합 재활용업	사업장일반폐기물	-
27	5	종합 재활용업	사업장일반폐기물	바이오디젤,유지박
28	5	종합 재활용업	사업장일반폐기물	회수유

〈표 Ⅱ-6〉 (계속)

연번	근로자수	등록형태	구분	재생제품
30	1	종합 재활용업	사업장일반폐기물	바이오연료 원료
31	7	종합 재활용업	사업장일반폐기물	-
32	42	종합 재활용업	사업장일반폐기물	-
33	14	종합 재활용업	사업장일반폐기물	탕유
34	30	종합 재활용업	사업장일반폐기물	바이오디젤
35	17	종합 재활용업	사업장일반폐기물	중간가공폐기물
36	37	종합 재활용업	사업장일반폐기물	바이오디젤
37	10	종합 재활용업	사업장일반폐기물	B-OIL,B.P,R-OIL
38	21	종합 재활용업	사업장일반폐기물	바이오디젤
39	3	종합 재활용업	사업장일반폐기물	재활용비누
40	31	종합 재활용업	사업장일반폐기물	-
41	9	종합 재활용업	사업장일반폐기물	중간가공폐기물
42	4	종합 재활용업	사업장일반폐기물	폐식용유
43	20	종합 재활용업	사업장일반폐기물	정제유지,중간가공폐기물
44	18	종합 재활용업	사업장일반폐기물	-
45	7	종합 재활용업	사업장일반폐기물	유지,중간가공폐기물
46	10	종합 재활용업	사업장일반폐기물	회수유
47	-	종합 재활용업	사업장일반폐기물	재생비누
48	27	종합 재활용업	사업장일반폐기물	원료
49	4	종합 재활용업	사업장일반폐기물	혼합성유지
50	33	종합 재활용업	생활폐기물	바이오디젤,회수유
51	4	종합 재활용업	생활폐기물	-
52	11	종합 재활용업	생활폐기물	중간가공폐기물
53	17	종합 재활용업	생활폐기물	-
54	10	종합 재활용업	생활폐기물	회수유
55	9	종합 재활용업	생활폐기물	EM세탁비누
56	11	중간 재활용업	사업장일반폐기물	폐식용유
57	15	중간 재활용업	사업장일반폐기물	중간가공폐기물
58	9	중간 재활용업	사업장일반폐기물	중간가공폐기물

〈표 Ⅱ-6〉 (계속)

연번	근로자수	등록형태	구분	재생제품
59	24	중간 재활용업	사업장일반폐기물	중간가공폐기물
60	2	중간 재활용업	사업장일반폐기물	공업용유지
61	11	중간 재활용업	사업장일반폐기물	중간가공폐기물
62	10	중간 재활용업	사업장일반폐기물	중간가공폐식용유
63	10	중간 재활용업	사업장일반폐기물	정제유
64	10	중간 재활용업	생활폐기물	회수폐식용유UCO
65	5	중간 재활용업	사업장일반폐기물	-
66	3	중간 재활용업	사업장일반폐기물	-
67	25	중간 재활용업	사업장일반폐기물	MD
68	2	중간 재활용업	사업장일반폐기물	-
69	1	중간 재활용업	사업장일반폐기물	폐식용유
70	8	중간 재활용업	사업장일반폐기물	폐식용유
71	3	중간 재활용업	사업장일반폐기물	중간재활용폐기물
72	3	중간 재활용업	사업장일반폐기물	폐식용유
73	2	중간 재활용업	사업장일반폐기물	-
74	3	중간 재활용업	사업장일반폐기물	-
75	3	중간 재활용업	사업장일반폐기물	중간가공폐기물
76	10	중간 재활용업	생활폐기물	중간가공폐기물
77	0	최종 재활용업	생활폐기물	비누
78	170	최종 재활용업	사업장일반폐기물	바이오디젤
79	1	폐기물처리 신고자	사업장일반폐기물(신고)	폐식용유
80	1	폐기물처리 신고자	생활폐기물(신고)	폐식용유

4) 폐식용유 재활용업 사업장 방문조사

폐식용유 재활용업 사업장의 폐식용유 관리 현황을 조사하고자 사업장을 방문하여 인터뷰하였다.

(1) 사업장 정보

4개 사업장을 방문하여 안전관리자 및 업무 담당자와 인터뷰를 진행하였으며, 폐식용유 수급 현황, 품질관리, 안전관리 등을 조사하였다.

〈표 Ⅱ-7〉 폐식용유 재활용업 방문사업장 현황

구분	규모 구분	업종	폐식용유 정제	바이오디젤 제조
A 사업장	10명~19명	종합재활용업	X	O
B 사업장	30명~49명	종합재활용업	X	O
C 사업장	30명~49명	종합재활용업	O	O
D 사업장	30명~49명	종합재활용업	O	O

(2) 방문조사 결과

가) 폐식용유 수급 및 저장

A, B 사업장은 폐식용유 정제업체로부터 바이오디젤용으로 정제된 폐식용유가 담긴 탱크로리 또는 캔으로 납품받고 있었으며, 저장탱크에 옮긴 후 파이프로 이송하여 제조공정을 거쳐 바이오디젤을 생산하였다. 또한 파이프 이송을 위해 폐식용유 저장탱크를 45 ℃로 스팀 가열하였다. C 사업장은 해외에서 폐식용유를 수입하는 경우도 있고, 정제업체에서 납품받거나 폐식용유를 수거업체로부터 받아 직접 정제한 후 탱크에 저장하였다가 열교환기를 거쳐 바이오디젤 제조공정으로 이송하였으며, 폐식용유 저장탱크에 별도의 가열처리는 하지 않았다. D 사업장은 폐식용유 수거업체로부터 납품받아 이물질을 제거하고 40~50 ℃로 가열하여 층 분리를 통한 수분 제거 등의 정제 처리를 한 후 저장탱크에 보관하였다.

나) 폐식용유 품질관리

폐식용유에는 지방산, 비누, 수분 등이 다량 함유되어 있어 바이오디젤 제조 과정에서 수율 및 품질 저하의 원인으로 작용할 수 있기 때문에 정제 과정을 거치게 된다. 정제업체로부터 받은 정제된 폐식용유에 대해 산가, 요오드가, 수분함량 분석 등을 통해 기준에 만족할 경우만 납품받고 있었다(A, B 사업장). C 사업장은 수급 상황에 따라 납품받은 폐식용유와 직접 정제한 폐식용유에 대해 산가, 요오드가, 수분함량을 측정하였다. 특히 폐식용유 품질 판정에 있어 유리 지방산(FFA, Free Fat Acid)을 측정하는 산가 측정이 매우 중요한데 이는 저장 중 가수분해로 인해 생성되는 자유 지방산으로 인해 바이오디젤 합성 시 촉매인 알칼리와 반응하여 비누가 되어 계면활성제로 작용하기 때문에 바이오디젤과 글리세린을 유화시켜 분리가 어려워져 수율 및 품질을 저하하는 원인이 될 수 있기 때문이라고 하였다. D 사업장은 캔으로 납품받은 경우는 대부분 치킨집에서 받기 때문에 별도의 분석은 하지 않으며, 탱크로리로 납품받으면 분석 후, 기준 충족 시 바이오디젤 원료로 사용하였다. 폐식용유는 오래 보관할 경우, 산패 등으로 인해 품질이 저하될 수 있어 모든 업체에서 1일 이상 보관하지 않고 바로 이송하여 바이오디젤 제조공정에 사용하였다.

다) 안전관리

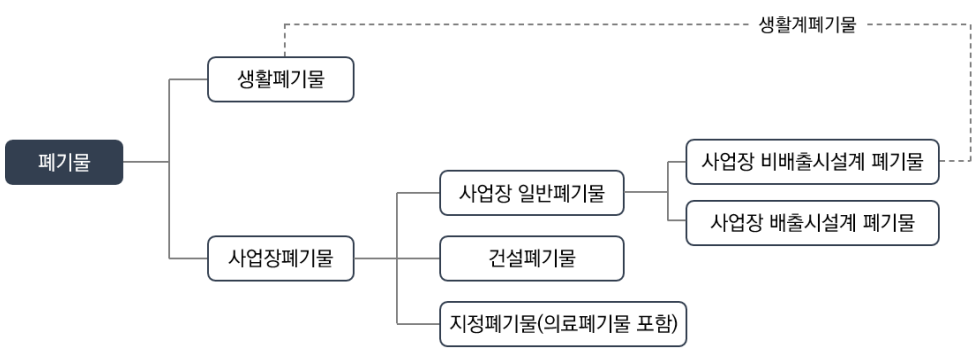
폐식용유 저장탱크에 온도계와 유량계가 설치되어 있었으며 유증기는 흡기식으로 CTO(Catalytic Thermal Oxidizer) 등의 대기오염방지시설을 설치하여 관리하고 있었다. B 사업장의 경우 기름걸레를 보관하는 곳이 따로 있으며, 자동확산 소화기를 비치하고, 정제업체로부터 폐식용유를 납품받는 경우 MSDS를 받아 보관하고 있다고 하였다. 저장탱크에서 용접 작업을 하는 경우 탱크를 완전히 비우고 물을 채우는 등의 작업을 한 후 실시하고 있었으며, 모든 사업장에서 위험물관리법상 동식물유로 분류하여 관리하고 있었다.

3. 폐식용유 관련 법규 현황

1) 폐기물관리법

(1) 폐기물의 분류체계

폐기물관리법상 폐기물이란 쓰레기, 연소재, 오니, 폐유, 폐산, 폐알칼리 및 동물의 사체 등으로서 사람의 생활이나 사업 활동에 필요하지 아니하게 된 물질[25]을 말하며 발생원에 따라 생활폐기물과 사업장폐기물로 구분하게 된다〈표 Ⅱ-8〉. 생활폐기물은 사업장폐기물 외의 폐기물로 가정에서 배출하는 종량제봉투 배출 폐기물, 음식물류 폐기물, 폐식용유, 폐지류, 고철 및 금속캔류, 폐목재 및 폐가구류 등을 말하며, 사업장폐기물은 사업장일반폐기물, 건설폐기물, 지정폐기물로 세분화된다[그림 Ⅱ-13]. 생활폐기물의 경우 폐기물처리 책임이 지방자치단체에 있지만 사업장폐기물은 배출하는 사업자에 있으며, 발생한 폐기물을 자가 처리하거나 전문 폐기물처리업자에게 위탁하여 처리할 수 있다. 폐기물의 종류 및 재활용 유형에 관한 세부 분류는 폐기물의 발생원, 구성성분 및 유해성 등을 고려하여 환경부령으로 정하게 된다〈표 Ⅱ-10〉.



[그림 Ⅱ-13] 폐기물 분류체계

25) 폐기물관리법 제2조(정의)

〈표 Ⅱ-8〉 폐기물의 분류

종류	내용
생활폐기물	사업장폐기물 이외의 폐기물
사업장폐기물	1. 대기환경보전법, 물환경보전법, 소음·진동관리법에 따라 배출시설을 설치·운영하는 사업장에서 발생하는 폐기물 2. 기타 대통령령으로 정하는 다음의 사업장에서 발생되는 폐기물 - 물환경보전법에 따라 공공폐수처리시설을 설치·운영하는 사업장 - 하수도법에 따라 공공하수처리시설을 설치·운영하는 사업장 - 하수도법에 따른 분뇨처리시설을 설치·운영하는 사업장 - 폐기물관리법에 따른 폐기물처리시설을 설치·운영하는 사업장 - 지정폐기물을 배출하는 사업장 - 폐기물을 1일 평균 300 kg 이상 배출하는 사업장 - 건설산업기본법에 따른 건설공사 또는 일련의 공사로 폐기물을 5톤 이상 배출하는 사업장

[출처: 폐기물관리법 제2조(정의) 및 폐기물관리법 시행령 제2조(사업장의 범위)]

〈표 Ⅱ-9〉 폐기물의 주요 용어 설명

구분	내용
생활폐기물	· 사업장폐기물 외 폐기물로 가정 등에서 발생되는 음식물찌꺼기, 폐지류, 1회용품, 목재류 등의 폐기물 · 일련의 공사 또는 작업으로 5톤 미만으로 발생되는 폐기물
사업장 배출시설계폐기물	· 대기환경보전법, 물환경보전법, 소음·진동관리법에 따른 배출시설, 공공폐수, 하수, 분뇨처리시설, 폐기물처리시설의 운영으로 배출되는 폐기물
사업장 비배출시설계폐기물	· 사업장에서 배출시설 등의 운영에 관계되지 않은 폐기물로 사무실, 대형매장, 백화점, 식당 등에서 배출되는 폐기물
건설폐기물	· 건설 현장에서 발생되는 5톤 이상의 폐기물
지정폐기물	· 사업장폐기물 중 유해물질이 함유되어 있어 주변 환경을 오염시킬 수 있거나 인체에 위해를 줄 수 있는 유해물질을 함유한 폐기물
의료폐기물	· 보건·의료기관 등에서 배출되는 폐기물 중 인체에 감염 등 위해를 줄 우려가 있는 폐기물과 인체 조직 등 적출물, 실험동물 사체 등 보건·환경보호 상 특별한 관리가 필요하다고 인정되는 폐기물

[출처: 부산시 금정구 누리집, 폐기물 사업장 관리 실무]

〈표 Ⅱ-10〉 폐기물의 종류별 세부분류

폐기물의 종류별 세부분류(폐기물관리법 시행규칙 [별표 4] 일부 발췌)

1. 지정폐기물의 세부분류 및 분류번호
  01 특정시설에서 발생하는 폐기물
    01-01 폐합성고분자화합물
      01-01-01 폐폴리에틸렌
      01-01-02 폐폴리프로필렌
      01-01-03 폐폴리염화비닐수지
      01-01-04 폐폴리에틸렌테레프탈레이트
      01-01-05 폐페놀수지
      01-01-06 폐폴리우레탄
      01-01-07 폐합성고무
      01-01-08 폐폴리스티렌
      01-01-09 폐아크리로니트릴브타디엔스티렌(ABS수지
      01-01-99 그 밖의 폐합성고분자화합물
    01-02 오니류
      01-02-01 폐수처리오니
      01-02-02 유리식각공정오니

2. 사업장일반폐기물의 세부분류 및 분류번호
  51-01 유기성오니류
    51-01-01 정수처리오니
    51-01-02 하수처리오니
    51-01-03 분뇨처리오니
    51-01-04 가축분뇨처리오니
    51-01-05 펄프·제지공정오니
    51-01-06 그 밖의 공정오니
    51-01-07 펄프·제지폐수처리오니
    51-01-08 그 밖의 폐수처리오니
    51-01-99 그 밖의 유기성오니
  51-02 무기성오니류
    51-02-01 폐수처리오니
    51-02-02 정수처리오니

3. 생활폐기물의 세부분류 및 분류번호
  91-01-00 종량제봉투 배출 폐기물(합성수지 종량제 봉투에 배출되는 폐기물을 말한다)
  91-02-00 음식물류 폐기물(분리배출된 음식물류 폐기물을 말한다)
  91-03-00 폐식용유(가정 및 음식점에서 분리배출된 것을 말한다)
  91-04-00 폐지류(종이팩을 포함한다)
  91-05-00 고철 및 금속캔류
  91-06-01 폐합성수지(폴리염화비닐은 제외한다)
  91-06-02 폐합성수지(폴리염화비닐)
  91-06-03 폐합성고무류
  91-07-01 유리병
  91-07-02 폐유리
  91-08-00 폐의류 및 원단류
  91-09-00 폐전기전자제품
  91-10 폐목재 및 폐가구류

(2) 폐식용유의 분류 및 재활용 유형

폐기물관리법상 폐식용유는 가정 및 음식점에서 배출되는 경우 생활폐기물로 분류되며, 사업장폐기물에 해당될 경우(1일 평균 300 kg 이상 배출) 사업장일반폐기물로 분류된다. 폐기물의 종류별 세부 분류〈표 Ⅱ-11〉에서 폐식용유는 〈표 Ⅱ-12〉와 같이 분류 및 정의하고 분류 번호를 부여하고 있다.

폐기물관리법에 따라 폐식용유를 재활용하려는 자는 폐기물의 종류별 재활용 가능 유형에 해당하는 유형으로 재활용해야 한다〈표 Ⅱ-13, 14〉. 사전 분석·확인 필요 여부가 "해당"인 경우에는 재활용하기 전에 폐기물 분석 전문기관의 분석 결과 등을 통하여 해당 폐기물이 폐기물관리법 시행규칙 별표 5의3(폐기물의 재활용 기준)〈표 Ⅱ-14〉에 따른 폐기물의 구체적인 재활용 기준에 따라 재활용이 가능한 폐기물 여부 등을 확인하여야 한다.

〈표 Ⅱ-11〉 폐식용유의 세부 분류 및 분류 번호

종류	분류 번호	정의
사업장일반폐기물	51-16-00	식용을 목적으로 식품 재료와 원료를 제조·조리·가공하거나 식용유를 유통·사용 또는 음식물류 폐기물을 처리하는 과정에서 발생하는 기름을 말한다.
생활폐기물	91-03-00	가정 및 음식점에서 분리배출된 것을 말한다.

[출처: 폐기물관리법 시행규칙 [별표 4] 폐기물의 종류별 세부분류]

〈표 Ⅱ-12〉 폐식용유의 재활용 가능 유형

폐기물의 종류	분류 번호	재활용 유형	사전 분석·확인 필요 여부
폐식용유	51-16-00	R-4-8, R-9-2, R-9-4, R-10	해당 없음
		R-5-1, R-5-2, R-5-4, R-10	해당
폐식용유	91-03-00	R-4-8, R-9-2, R-9-4, R-10	해당 없음
		R-5-1, R-5-2, R-5-4	해당

[출처: 폐기물관리법 시행규칙 [별표 4의3] 폐기물의 종류별 재활용 가능 유형]

R-9 유형의 재활용 기준이 바이오 고형연료제품 및 바이오디젤을 제조하는 경우이며, 폐식용유는 석유 및 석유대체연료 사업법에 따른 석유대체연료 중 바이오디젤(BD100) 또는 바이오디젤연료유(BD20), 바이오중유로 재활용할 수 있다. 이 경우 같은 법 제31조(석유대체연료의 품질기준 등)의 제2항에 따라 고시[26]된 바이오디젤(BD100) 또는 바이오디젤연료유 (BD20) 또는 바이오중유의 품질기준에 적합하여야 한다. 품질기준의 시험 항목으로 지방산메틸에스테르 함량, 유동점, 인화점, 동점도, 증류성상 등이 포함되어 있다〈표 Ⅱ-15〉.

〈표 Ⅱ-13〉 폐식용유의 재활용 세부 분류

분류	내용
R-4-8	2. 고상의 자원을 회수하거나 제품의 원료를 제조하는 유형 또는 제품을 제조하는 유형 나. R-4: 제품을 제조하는 유형 8) R-4-8: 동·식물성 유지나 비누 등 유지 제품을 제조하는 유형
R-5-1 R-5-2 R-5-4	3. 농업이나 토질개선을 위하여 재활용하는 유형 가. R-5: 유·무기물질을 농업의 생산에 기여할 목적으로 재활용하는 유형 1) R-5-1: 비료관리법에 따른 비료(퇴비를 포함)를 생산하는 유형 2) R-5-2: 사료관리법에 따른 사료를 생산하는 유형 3) R-5-4: 자가 사육하는 가축(지렁이는 제외)의 먹이나 자가 농경지 또는 초지의 퇴비로 사용하는 유형
R-9-2 R-9-4	5. 에너지를 직접 회수하거나 회수할 수 있는 상태로 만드는 유형 나. R-9: 에너지를 회수할 수 있는 상태로 만드는 유형 2) R-9-2: 정제, 유화 등의 물리·화학적 처리 방법으로 정제연료유나 재생연료유 등 유류를 만들거나 유화정제연료유로 사용하는 유형 3) R-9-4: 혐기성소화·분해 등 열적 처리 방법으로 수소 등의 기체, 액체 및 고체상의 연료를 만드는 유형
R-10-1	6. 제품 제조 등을 위한 중간가공폐기물을 만드는 유형 R-10-1: R-3부터 R-9까지의 재활용 유형에 따라 재활용하기 위한 중간가공폐기물을 만드는 유형

[출처: 폐기물관리법 시행규칙 [별표 4의2] 폐기물의 재활용 유형별 세부분류(일부 발췌)]

26) 산업통상자원부고시 제2019-35호, 석유대체연료의 품질기준과 검사방법 및 검사수수료에 관한 고시

〈표 Ⅱ-14〉 폐식용유의 재활용 기준

폐기물의 재활용 기준(폐기물관리법 시행규칙 별표5의3) (폐식용유 내용만 발췌)

구분	내용
공통기준	생략
2. 유형별 재활용의 세부기준	다. 농업이나 토질개선을 위하여 재활용하는 유형 1) R-5 유형의 재활용 기준 가) R-5-1 유형의 재활용 기준 : 철강슬래그 및 석탄재를 재활용하는 경우에는 「자원의 절약과 재활용 촉진에 관한 법률」 제25조제1항에 따른 지침을 준수해야 한다. 나) R-5-2 유형의 재활용 기준 : 「사료관리법」 제25조제1호에 따른 동물·어류 등의 먹이로 사용하려고 수거한 음식물류 폐기물을 농가에 공급하려는 경우에는 「사료관리법」 제8조에 따라 등록한 사료제조업자의 음식물류 폐기물 재활용시설에서 재활용해야 한다. 다) R-5-4 유형의 재활용 기준 (1) 퇴비의 원료로 사용하는 동·식물성 잔재물, 음식물류 폐기물, 유기성 오니, 폐식용유, 왕겨, 쌀겨 또는 초목류 등과 이들을 원료로 하여 생산된 퇴비는 「비료관리법」 제4조에 따라 설정·지정된 보통비료의 공정규격 또는 부산물비료의 규격을 충족하여야 한다, (2) 가축의 먹이로 사용하고자 하는 경우 「사료관리법 시행규칙」 제30조에 따른 검정방법에 따라 검정을 한 결과가 「사료관리법」 제11조제1항에 따른 사료공정 및 같은 법 제14조제3항에 따른 유해물질의 범위 및 허용기준을 충족하여야 한다. (3) 이하 생략 마. 에너지를 직접 회수하거나 회수할 수 있는 상태로 만드는 유형 2) R-9 유형의 재활용 기준 가) R-9-2 유형의 재활용 기준 (2) 폐유나 폐식용유를 이용하여 정제연료유를 재활용하는 경우에는 다음의 기준에 따라 제조되어야 한다. (가) 재활용한 정제연료유는 폐기물에 관한 공정시험기준, 한국산업표준에 따른 시험방법 또는 대기오염물질에 관한 공정시험기준에 따른 시험결과가 다음의 기준에 적합하여야 한다. ① 남은 탄소, ② 수분 및 침전물, … ⑨ 인화점(섭씨 40도 이상) 등 (4) 폐식용유는 「석유 및 석유대체연료 사업법」에 따른 석유대체연료 중 바이오디젤(BD100) 또는 바이오디젤연료유(BD20)로 재활용할 수 있다. 이 경우 같은 법 제31조제2항에 따라 고시된 바이오디젤 (BD100) 또는 바이오디젤연료유(BD20) 또는 바이오중유의 품질기준에 적합하여야 한다.

〈표 Ⅱ-15〉 바이오디젤(BD100) 품질기준

구분 / 항목		품질기준	시험방법
지방산메틸 에스테르함량(무게%)		96.5 이상	KS M 2413, EN 14103
인화점(℃)		120 이상	KS M ISO 2719
동점도(40 ℃, ㎟/s)		1.9 이상 ~ 5.0 이하	KS M ISO 3104
잔류탄소분(무게%)		0.1 이하	KS M ISO 10370
황분(㎎/㎏)		10 이하	KS M 2027
회분(무게%)		0.01 이하	KS M ISO 6245
동판부식(50 ℃, 3h)		1 이하	KS M ISO 2160
필터막힘점(℃)		0 이하	KS M 2411
밀도(15 ℃, ㎏/㎥)		860 이상 ~ 900 이하	KS M 2002
수분(무게%)		0.05 이하	KS M ISO 12937
고형불순물(mg/kg)		24 이하	EN 12662
전산가(㎎ KOH/g)		0.50 이하	KS M ISO 6618
총 글리세롤(무게%)		0.24 이하	KS M 2412
모노글리세라이드(무게%)		0.80 이하	KS M 2412
디글리세라이드(무게%)		0.20 이하	KS M 2412
트리글리세라이드(무게%)		0.20 이하	KS M 2412
유리글리세롤(무게%)		0.02 이하	KS M 2412
산화안정도(110 ℃, h)		6 이상	EN 14112
메탄올(무게%)		0.2 이하	EN 14110
알칼리 금속 (mg/kg)	(Na + K)	5 이하	EN 14108, 14109
	(Ca + Mg)	5 이하	EN 14538
인(mg/kg)		10 이하	EN 14107

[출처: 산업통상자원부고시 제2019-35호, 석유대체연료의 품질기준과 검사방법 및 검사수수료에 관한 고시]

(3) 폐식용유 재활용 관련 인허가

폐기물관리법상 폐기물을 수집·운반, 재활용 또는 처분을 업(폐기물처리업)으로 하려는 경우에는 원칙적으로 폐기물처리업으로 “허가”를 받아야 한다. 폐기물처리업을 하려는 자는 “폐기물처리 사업계획서”를 제출해야 하며, 지정폐기물을 대상으로 하는 경우 환경부장관에게, 그 밖의 폐기물을 대상으로 하는 경우 특별시장·광역시장·특별자치시장·도지사 등에게 제출해야 한다. 그러나 음식물류 폐기물을 제외한 생활폐기물을 재활용하려는 자와 폐기물처리 신고자는 허가를 받지 않고도 폐기물을 처리할 수 있다. 신고 대상에 해당하는 경우는 “폐기물처리신고”를 하고 폐기물을 처리할 수 있으며, 이는 폐기물 발생량이 많지 않고 환경오염의 우려가 상대적으로 적으며 참여자의 사업이 영세한 경우 행정관청의 신고만으로 폐기물처리를 할 수 있도록 한 것이다.

폐식용유가 1일 평균 300 kg 미만 배출하는 사업장에서 수거하는 생활폐기물에 해당할 경우, 지방자치단체의 장이 수집·운반·처리하거나 지방자치단체의 조례로 정하는 바에 따라 폐기물처리업자 또는 폐기물 재활용 신고자 등에게 수집·운반·처리를 대행하게 할 수 있다. 폐식용유를 수거하는 업체는 환경부령으로 정하는 기준에 따른 시설·장비를 갖추어 시도 지사에게 신고하여야 한다. 300 kg 이상 배출되는 사업장에서 폐식용유를 수거하는 경우 “폐기물 수집운반업” 허가를 받아야 하며, 폐기물처리업 허가를 받은 자는 폐기물 수집· 운반업의 허가를 받지 아니하고 그 처리 대상 폐기물을 스스로 수집·운반할 수 있다.

〈표 Ⅱ-16〉 폐기물처리업 관련 용어

구분	내용
처리	폐기물의 수집, 운반, 보관, 재활용, 처분
처분	폐기물의 소각·중화·파쇄·고형화 등의 중간처분과 매립하거나 해역으로 배출하는 등의 최종처분
재활용	- 폐기물을 재사용·재이용하거나 재사용·재생이용할 수 있는 상태로 만드는 활동 - 폐기물로부터 에너지법 제2조제1호에 따른 에너지를 회수하거나 회수할 수 있는 상태로 만들거나 폐기물을 연료로 사용하는 활동으로서 환경부령으로 정하는 활동

[출처: 폐기물관리법 제2조(정의)]

〈표 Ⅱ-17〉 폐기물처리업의 종류

구분	내용
수집·운반업	폐기물을 수집하여 재활용 또는 처분 장소로 운반하거나 폐기물을 수출하기 위하여 수집·운반하는 영업
중간처분업	폐기물 중간처분시설을 갖추고 폐기물을 소각 처분, 기계적 처분, 화학적 처분, 생물학적 처분, 그 밖에 환경부장관이 폐기물을 안전하게 중간처분할 수 있다고 인정하여 고시하는 방법으로 중간처분하는 영업
최종처분업	폐기물 최종처분시설을 갖추고 폐기물을 매립 등(해역 배출은 제외)의 방법으로 최종처분하는 영업
종합처분업	폐기물 중간처분시설 및 최종처분시설을 갖추고 폐기물의 중간처분과 최종처분을 함께 하는 영업
중간재활용업	폐기물 재활용시설을 갖추고 중간가공 폐기물을 만드는 영업
최종재활용업	폐기물 재활용시설을 갖추고 중간가공 폐기물을 제13조의2에 따른 폐기물의 재활용 원칙 및 준수사항에 따라 재활용하는 영업
종합재활용업	폐기물 재활용시설을 갖추고 중간재활용업과 최종재활용업을 함께 하는 영업

[출처: 폐기물관리법 제25조(폐기물처리업)]

〈표 Ⅱ-18〉 폐기물 처리시설의 종류

폐기물처리시설의 종류(폐기물관리법 시행령 별표3) (폐식용유 내용만 발췌)

구분	내용
3, 재활용시설	가. 기계적 재활용시설 5) 연료화시설 6) 증발·농축 시설 7) 정제시설(분리·증류·추출·여과 등의 시설을 이용하여 폐기물을 재활용하는 단위시설을 포함) 8) 유수 분리 시설 9) 탈수·건조 시설 나. 화학적 재활용시설 2) 반응시설(중화·산화·환원·중합·축합·치환 등의 화학반응 이용하여 폐기물을 재활용하는 단위시설을 포함) 3) 응집·침전 시설

폐기물처리업 허가 통보를 받은 자는 환경부령으로 정하는 기준에 따른 시설·장비 및 기술 능력〈표 Ⅱ-19〉을 갖추어야 하며, 〈표 Ⅱ-18〉의 폐기물처리시설을 설치하려면 환경부장관의 승인을 받아야 한다. 또한 폐기물처리시설을 설치·운영하는 자가 준수해야 할 관리 기준 폐식용유에 해당하는 내용을 〈표 Ⅱ-20〉에 정리하였다.

〈표 Ⅱ-19〉 폐기물처리업의 시설·장비·기술 능력의 기준

폐기물처리업의 시설·장비·기술능력의 기준(폐기물관리법 시행규칙 별표7) (폐식용유 내용만 발췌)

구분	내용
1, 폐기물 수집·운반업의 기준	가. 생활폐기물 또는 사업장생활폐기물을 수집·운반하는 경우 1) 장비 가) 밀폐형 압축·압착차량 1대(특별시·광역시는 2대) 이상 나) 밀폐형 차량 또는 밀폐형 덮개 설치차량 1대 이상 2) 연락장소 또는 사무실 나. 사업장배출시설계폐기물을 수집·운반하는 경우 1) 장비 가) 액체상태 폐기물을 수집·운반하는 경우: 탱크로리 1대 이상, 밀폐형 차량 1대 이상 2) 연락장소 또는 사무실
5. 폐기물 중간재활용업, 최종재활용업 및 종합재활용업의 기준	가. 지정폐기물 외의 폐기물(건설폐기물 제외)을 재활용하는 경우 1) 공통기준 가) 시설 및 장비 (1) 보관시설: 1일 재활용능력을 기준으로 다음의 구분에 따른 양의 폐기물을 보관할 수 있는 규모의 시설(물이 스며들지 않는 바닥시설과 강우 시 빗물이 흘러들지 못하도록 지붕 또는 덮개를 갖춘 시설을 포함)을 갖추어야 한다. (라) (가)부터 (다)까지의 어느 하나에 해당하지 않는 경우: 10일분 이상 30일분 이하 (2) 재활용시설 1식 이상 (3) 수집·운반차량 1대 이상(재활용대상 폐기물을 스스로 수집·운반하는 경우만 해당) 나) 기술능력 (1) 폐기물처리산업기사·대기환경산업기사·수집환경산업기사·공업화학산업기사 또는 환경기능사 중 1명 이상

〈표 Ⅱ-20〉 폐기물 재활용시설의 관리 기준

폐기물 처분시설 또는 재활용시설의 관리기준(폐기물관리법 시행규칙 별표11) (폐식용유 내용만 발췌)

구분	내용
1, 공통기준	가. 폐기물 처분시설 또는 재활용시설의 기능이 정상적으로 유지되도록 점검과 보수를 하여야 한다. 나. 폐기물 처분시설 또는 재활용시설 설치·운영자는 시설의 유지관리계획서에 따라 항시 시설을 적절하게 유지·관리하여야 한다. 다. 폐기물 처분시설 또는 재활용시설 설치·운영자는 폐기물을 처리하는 과정에서 화재·동파 등에 대한 예방조치를 취하여야 하며, 폐기물 처분시설 또는 재활용시설로부터 폐기물이 새어나가는 등의 사고가 발생하는 경우에는 즉시 시설의 가동을 중지하고, 새어나간 폐기물을 회수하여 적절하게 보관·처리하여야 한다. 라. 폐기물을 처리하는 과정에서 물환경보전법 시행규칙에 따른 수질오염물질 또는 특정수질유해물질을 배출하는 경우에는 물환경보전법 시행규칙에 따른 배출허용기준 이내로 배출되도록 유지·관리하여야 한다. 마. 폐기물 처분시설 또는 재활용시설에 붙여진 온도지시계·자동온도기록계·유량계·운전내용자동기록지 등의 계측장비는 처리시설을 가동하지 아니하는 시간을 포함하여 운전내용을 연속적으로 측정·기록하도록 기능이 항상 정상적으로 유지되어야 한다. 바. 자동 계측장비에 사용한 기록지는 3년 이상 보존하여야 한다. 사. 이하 생략
2. 개별기준	다. 재활용시설의 경우 1) 기계적 재활용시설 나) 증발·농축시설은 폐기물의 성질과 상태별로 이의 재활용을 위한 온도·압력을 조절하여야 한다. 다) 정제시설과 반응시설은 정제나 반응이 적절하게 이루어질 수 있도록 약품투입량·온도·압력교반을 조절하여야 한다. 라) 유수분리시설 (1) 분리된 기름성분은 지체 없이 회수유저장조로 보내야 한다. (2) 회수된 기름성분은 역류하거나 새어나가지 아니하도록 한다. (3) 여과방식에 의한 시설의 여과포를 교체하거나 세척하여야 한다. 마) 탈수·건조시설 (2) 건조시설은 성질과 상태별로 건조하여야 하며, 자연건조시설은 비올 때에 덮개로 덮여야 한다.

2) 위험물안전관리법

위험물안전관리법에서 인화성액체는 〈표 Ⅱ-21〉과 같이 시행령 별표 1(위험물 및 지정수량)에 따라 특수인화물부터 동식물유까지 7단계로 구분되며, 폐식용유는 "동식물유류"에 해당될 수 있다. "동식물유류"라 함은 동물의 지육 등 또는 식물의 종자나 과육으로부터 추출한 것으로서 1기압에서 인화점이 섭씨 250도 미만인 것을 말한다. 다만 법20조제1항의 규정에 의거, 행정안전부령으로 정하는 용기기준과 수납·저장기준에 따라 수납되어 저장·보관되고 용기의 외부에 물품의 통칭명, 수량 및 화기엄금의 표시가 있는 경우 위험물에서 제외하고 있다.

〈표 Ⅱ-21〉 위험물안전관리법의 위험물 및 지정수량(시행령 별표1)

위험물				지정수량
유별	성질	품명		
제4류	인화성액체	1. 특수인화물		50리터
		2. 제1석유류	비수용성액체	200리터
			수용성액체	400리터
		3. 알코올류		400리터
		4. 제2석유류	비수용성액체	1,000리터
			수용성액체	2,000리터
		5. 제3석유류	비수용성액체	2,000리터
			수용성액체	4,000리터
		6. 제4석유류		6,000리터
		7. 동식물유류		10,000리터

11. "인화성액체"라 함은 액체(제3석유류, 제4석유류 및 동식물류의 경우 1기압과 섭씨 20도에서 액체인 것만 해당한다)로서 인화의 위험성이 있는 것을 말한다.
17. "제4석유류"라 함은 기어유, 실린더유 및 그 밖에 1기압에서 인화점이 섭씨 200도 이상 섭씨 250도 미만의 것을 말한다.

3) 식품위생법

식품의약품안전처의 식품공전에 의하면 식용유지류는 유지를 함유한 원료로부터 얻은 원료 유지를 식용에 적합하도록 제조·가공한 것 또는 이에 식품 또는 식품첨가물을 가한 것으로 식물성유지류, 동물성유지류, 식용유지가공품을 말하며 정의 및 종류는 〈표 Ⅱ-22〉와 같다. 제품의 판매를 목적으로 하는 경우 식품위생법 제7조(식품 또는 식품 첨가물에 관한 기준 및 규격)에 따라 식품공전에 설정된 식용 유지의 종류별 제조·가공에 따른 기준과 산가, 요오드가 등의 규격에 대한 허용 기준을 준수해야 한다〈표 Ⅱ-23〉. 식용유란 일반적으로 식용유지류 중 식물성유지류를 의미하며, 전통기름 시장으로 별도 분류되는 참기름, 추출참깨유, 추출들깨유와 향미유로 분류되는 고추씨기름을 제외하고, 콩기름, 옥수수유, 카놀라유, 미강유, 해바라기유, 목화씨기름, 땅콩기름, 올리브유, 팜유류, 야자유로 정의한다[27].

〈표 Ⅱ-22〉 식용유지류의 분류

분류	정의	종류
식물성 유지류	유지를 함유한 식물로부터 얻은 원료 유지를 식용에 적합하게 처리한 것이거나 이를 원료로 하여 제조·가공한 것	콩기름, 옥수수기름, 채종유, 미강유, 참기름, 추출참깨유, 홍화유, 해바라기유, 땅콩기름, 올리브유, 팜유류, 야자유 등
동물성 유지류	유지를 함유한 동물로부터 얻은 원료 유지나 이를 원료로 하여 제조·가공한 것	식용우지, 식용돈지 등
식용유지 가공품	식물성유지 또는 동물성유지를 주원료로 하여 식품 또는 식품첨가물을 가하여 제조· 가공한 것	혼합식용유, 향미유, 가공유지, 쇼트닝, 마가린, 식물성크림 등

27) 추석 등 명절엔 식용유 중 '카놀라유' 가장 인기 - 농림축산식품부 보도자료(2017.9.26.)

〈표 Ⅱ-23〉 식용유지류의 제조 시 규격

유형	산가*	요오드가	과산화물가
콩기름	0.6 이하	123~142	-
옥수수기름	0.6 이하	103~130	-
채종유	0.6 이하	95~127	-
미강유	0.6 이하	92~115	-
해바라기유	0.6 이하	120~142	-
올리브유	0.6 이하	75~94	-
팜올레인유	0.6 이하	-	5.0 이하

* 압착유는 4.0 이하

〈표 Ⅱ-24〉 식용유지류의 화학적 시험

시험법	내용
산가 (Acid value)	지질 1g을 중화하는데 필요한 수산화칼륨의 mg수를 말하며, 산가는 지방산이 glyceride로서 결합형태로 있지 않은 유리 지방산(Free fatty acids)의 양
요오드가 (Iodine value)	지질 100g에 흡수되는 할로겐의 양을 요오드의 g수로 나타낸 것으로 유지 중의 불포화지방산의 이중결합의 수를 나타내는 수치임
과산화물가 (peroxide value)	유지 1 kg에 의하여 요오드화칼륨에서 유리되는 요오드의 밀리당량수으로 유지의 자동산화과정에서 생성되는 1차 산화생성물(peroxide)을 측정하는 것으로 유지의 초기 산패도 나타내는 지표임

식용유지를 재사용하는 경우, 식품위생법상 식용유지가공품에 해당하는데 산가, 대장균군, 세균수, 대장균 등의 규격을 준수해야 하며, 산가는 3.0 이하이어야 한다[28].

28) 식품의약품안전처고시 제2024-56호 (식품첨가물의 기준 및 규격)

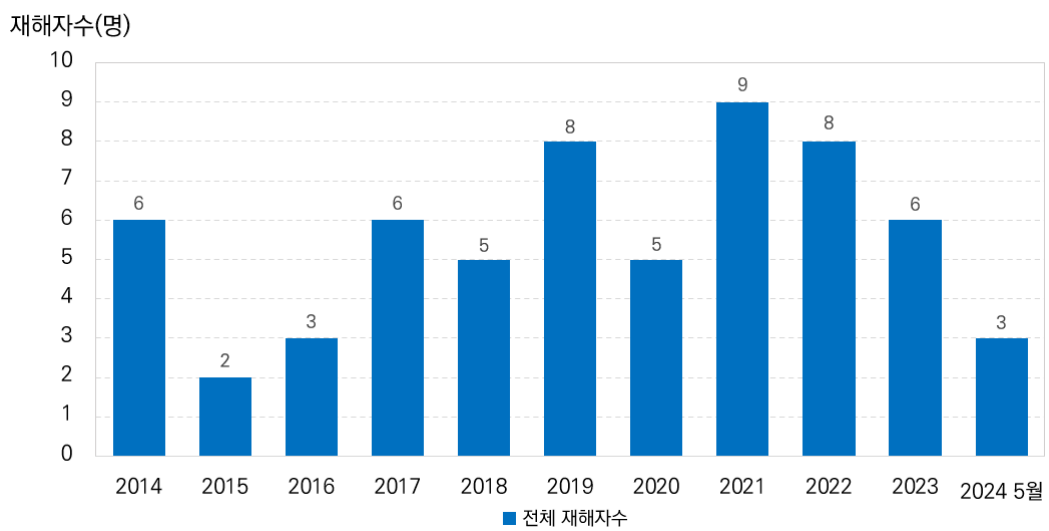
Ⅲ. 폐식용유 관련 사고사례

Ⅲ. 폐식용유 관련 사고사례

1. 국내 폐식용유 재활용업 사업장 재해 발생 현황

2022년 기준 환경부에 폐식용유 재활용업으로 등록된 80개 사업장의 재해 발생 사례를 살펴보기 위해 2014년부터 2024년 5월까지 안전보건공단 통계시스템(근로복지공단 산재요양 승인자료)에서 관련 재해사례를 수집하여 분석하였다. 재해사례는 재해자가 발생한 경우에만 생성되기 때문에 재해자가 발생하지 않은 사고는 더 있을 것으로 추정된다.

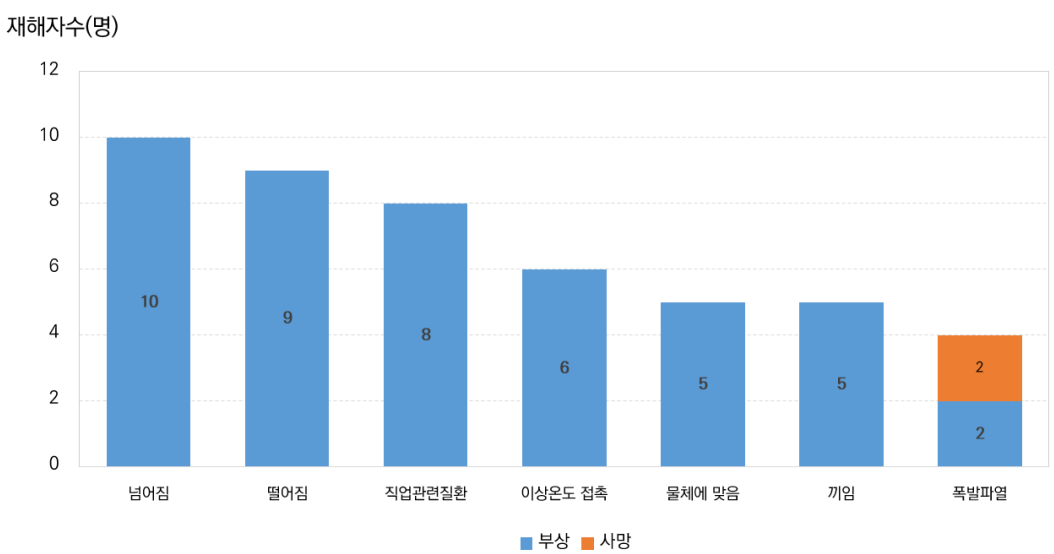
2014년도부터 연도별 재해자 수는 증가와 감소를 반복하고 있으며, 2024년의 경우 5월까지 등록된 자료이기 때문에 추후 등록되는 승인자료를 바탕으로 업데이트할 필요가 있다. 재해 발생 현황은 사망 3명, 부상 57명으로 총 재해 건수는 57건이다.



[그림 Ⅲ-1] 폐식용유 재활용업 사업장의 연도별 재해자수

폐식용유 재활용업 사업장에서 발생한 재해 57건 중 재해자 수 기준 상위 7개의 발생형태를 구분한 결과, 넘어짐, 떨어짐, 직업관련질환, 이상온도 노출·접촉[1] 등의 순으로 많이 발생하였으며 전체 사망자 3명 중 폭발파열에 의한 사망자는 2명으로 재해 특성상 다른 재해에 비해 인적 피해가 큰 편이다[그림 Ⅲ-2]. 폐식용유와 직접적으로 연관된 사고사례를 살펴보면 20 kg 폐식용유 캔의 상하차 과정에서 넘어지거나 떨어짐, 근골격계 질환 등이 있었다. 폭발파열의 경우, 바이오디젤 제조공정의 증발기에서 발생한 폭발 및 유지탱크 상부에서 용접작업 중 발생한 폭발로 각각 1명이 사망한 사례가 있었다.

안전보건공단 통계 시스템 외에 재해자가 발생하지 않은 사고사례는 뉴스 검색 등을 통하여 〈표 Ⅲ-1〉에 정리하였다. 17건 중 9건이 폐식용유의 보관창고에서 발생한 화재로 화재 원인은 명확하지 않으나 폐식용유의 자연발화 방지 및 점화원 관리에 주의가 필요할 것으로 판단된다.



[그림 Ⅲ-2] 폐식용유 재활용업 사업장의 사고 발생형태별 재해자수

1) 이상온도 노출·접촉 : 고·저온의 환경 또는 물체에 노출·접촉된 경우

〈표 Ⅲ-1〉 국내 폐식용유 관련 화재폭발 사고사례

순번	발생 년월	발생 형태	지역	재해개요
1	24년 6월	화재	장성군	폐식용유 보관창고에서 화재
2	24년 3월	화재	서울시	음식점에서 폐식용유 보관 중 화재
3	23년 8월	화재	남양주시	폐식용유 보관창고에서 화재
4	23년 5월	화재	천안시	폐식용유 보관창고에서 화재
5	22년 4월	폭발	천안시	폐식용유 저장탱크에서 폭발(사망 1명, 부상 1명)
6	21년 7월	화재	충주시	폐식용유 보관창고에서 화재
7	19년 10월	화재	고양시	폐식용유 보관창고에서 화재
8	18년 7월	화재	무안군	폐식용유 보관 중 화재
9	18년 7월	화재	부산시	폐식용유 화재(기름걸레 더미에서 시작되면서 열기로 인한 자연발화로 추정)
10	17년 6월	화재	고양시	폐식용유 보관창고에서 화재(사망 1명)
11	16년 1월	화재	안성시	폐식용유 정제공장에서 화재
12	14년 8월	화재	정읍시	폐식용유 보관창고에서 화재
13	14년 3월	화재	정읍시	폐식용유 가공공장에서 화재
14	11년 10월	화재	김해시	폐식용유 정제공장에서 화재
15	11년 8월	화재	김해시	폐식용유 정제공장에서 화재(폐식용유 5천리터 하천 유출)
16	11년 2월	화재	광주시	폐식용유 작업장에서 화재(히터봉 과열)
17	06년 8월	폭발	밀양시	폐식용유 저장탱크 상부 용접작업 중 폭발(사망 3명)

2. 국외 사고사례

폐식용유와 관련된 국외 사고사례는 식당의 조리 과정 중 발생한 화재 외에는 자료가 부족하여 관련 정보를 확보하는 데 어려움이 있었다. Romina 등은 2003년부터 2013년 11월까지 미국, 캐나다, 브라질 등의 국가에서 발생한 바이오디젤 산업 관련 사고 85건을 분석하였다. 이 중 약 84%는 화재 및 폭발로 인한 사고로 분류되었으며 주로 바이오디젤 생산과정에서 사용되는 메탄올, 글리세린 등의 인화성 물질에 기인하였다. 85건 중 식물성 기름과 관련된 사고 2건을 〈표 Ⅲ-2〉에 정리하였다.

이외에 프랑스 BARPI[2]의 자료에 따르면 식물성 기름 제조 시 추출 과정에서 사용되는 헥산으로 인한 화재와 해바라기, 카놀라 등의 종자 케이크의 사일로 저장 중 발효로 인한 자기가열이나 종자 분진폭발 등으로 인한 화재 사고도 보고되었다. 인터넷 검색을 통해 사고개요가 나와 있는 미국 및 프랑스의 사고사례를 정리하였다.

〈표 Ⅲ-2〉 국외 식용유 관련 화재폭발 사고사례

순번	발생 년월	발생 형태	발생지	재해개요
1	11년 3월	폭발, 화재	미국	식물성 기름의 불순물 제거를 위해 가공하는 과정에서 에어탱크가 과열되어 증기 폭발(vapor explosion)이 발생하면서 화재가 번짐.
2	09년 6월	폭발, 화재	영국	식용유를 가열하여 묽게 하는 과정에서 히터를 밤새 켠 상태로 온도조절장치 고장으로 과열되면서 폭발 및 화재가 발생함.

2) 프랑스 산업지역 위험도 및 오염분석 사무국(Bureau for Analysis of Industrial Risks and Pollutions)

1) 유지 정제공장의 단열탱크에서 화재(프랑스)[3)]

2015년 2월 10일, 식물성 기름과 동물성 지방을 정제하고 포장(packing)하는 공장의 단열 탱크에서 화재가 발생하였다. 지름 3 m, 높이 12 m(추정 용적 90 m^3)의 스틸 탱크에 팜유와 코코넛유의 응고를 방지하기 위해 스팀을 통해 55 ℃로 가열되고 있었다. 2월 6일에 탱크의 누수(leak)가 보고되어 누수 원인을 찾기 위해 2월 9일에 물과 수산화나트륨으로 세척하여 잔여물을 제거한 후, 물을 채워 누수 위치를 찾고자 했으며 타는 냄새가 났지만 원인을 찾을 수 없었다. 2월 10일 오전 12시경 화재가 발생하였다. 이후 단열재를 제거하고 탱크 상부에서 누수 위치를 찾을 수 있었으며 부식이 원인이었다. 기름진 제품(greasy product)이 단열재에 스며들었고, 고온의 물(스팀)로 인해 기름과 단열재의 온도 90 ℃에 달했으며 공기 순환이 일어나면서 기름이 발화한 것으로 추정하였다.

[그림 Ⅲ-3] 사고 발생 탱크

3) https://www.aira.developpement-durable.gouv.fr/accident/46245_en/?lang=en

2) 화학 코팅공장 탱크차량 폭발(미국)[4)]

2023년 1월, 미국 켄터키주 금속 처리시설에서 폭발이 발생하여 1명 사망하고 3명이 부상을 입었다. 저장탱크에 들어있던 알칼리 수산화나트륨 용액(Alkaline lye solution)을 진공 트럭 폐기물 운반차로 옮기던 중, 몇 분 만에 약 300갤런의 용액이 들어있는 탱크의 엔드캡이 떨어져 나갔으며, 탱크는 건물 외부를 지나 100피트 떨어진 곳에 멈추었다. 폐식용유의 지방 성분이 알칼리성 폐수와 혼합되면서 발열성의 비누화(saponification) 반응을 일으킨 것으로 추정되었으며, 이로 인해 탱크 내부 온도가 상승하여 물이 끓으면서 내부 압력이 증가하여 폭발한 것으로 추정하였다.

[그림 Ⅲ-4] 사고 당시 폭발 사진

4) https://www.wkrn.com/news/kentucky/1-killed-3-hurt-after-explosion-at-kintucky-facility/

3. 국내 사고사례 및 분석

1) 폐식용유 정제업체 폭발사고(2022년)

2020년 5월 천안의 폐식용유 재활용업 사업장에서 폐식용유 옥외 저장탱크 상부에 설치된 통기관 연장 작업 중 폭발이 발생하여 재해자가 떨어져 사망한 사고가 발생하였다. 안전보건공단 재해조사의견서를 참고하여 사고 경위 및 발생원인 등을 정리하였다.

(1) 사고 발생 개요 및 공정

사고가 발생한 사업장은 폐유지(식물성, 동물성)를 수거하여 교반, 침전 등의 물리적 방법으로 슬러지와 기름을 분리하여 바이오디젤 제조업체에 납품하는 업체로 정제된 유지를 옥외 저장탱크에 보관하였다가 출고하였다.

사고 발생 당일, 폐식물성 기름이 보관된 탱크 상부의 통기관 연장 작업을 위해 재해자가 PVC 배관을 연결하고자 토치를 가지고 탱크 상부로 이동한 후 폭발이 발생하였으며, 내부 압력 팽창으로 바닥이 부풀어 오르고 탱크 지붕이 분리되어 인근 공장으로 날아갔다.

(a) 탱크 상부　　(b) 탱크 지붕

[그림 Ⅲ-5] 사고 후 현장 사진

(2) 사고원인 추정

사고원인은 옥외 저장탱크 상부의 통기관을 통해 배출되는 인화성 유증기에 토치의 불꽃이 점화원으로 작용하여 발생한 폭발로 추정하였다. 수거되는 폐식용유는 다수의 사업장을 통해 회수되면서 성분이 일정하지 않으며, 입고 시 별도의 분석을 하지 않아 인화성이 있는 불순물이 포함되어 있을 가능성을 제기하였다. 조사 과정에서 사고 발생 탱크의 및 이외 탱크에 저장되어 있던 폐식용유에 대해 인화점을 측정한 결과, 295 ℃ 이상으로 폐식용유의 저장탱크 내 보관 온도 조건(60 ℃)에서는 화재의 위험성 낮은 것으로 판단하였다.

2) 폐식용유 정제업체 폭발사고(2006년)

2006년 9월 밀양시 소재 사업장에서 식물성유지 옥외 저장탱크 상부에서 용접 및 드릴 천공 작업 중 탱크가 폭발하여 3명이 사망하였다. 안전보건공단 중대재해조사 속보 자료를 참고하여 사고 경위 및 발생원인 등을 정리하였다.

(1) 사고 발생 개요 및 공정

사고가 발생한 저장탱크에는 폐식용유가 저장되어 있을 것으로 추정하였으며, 사고당시 작업자 3명이 용접기와 핸드드릴을 가지고 상부에 레벨게이지 설치를 위해 용접 및 천공 작업 중 발생한 불티가 탱크 내부로 비산되면서 폭발하고 화재가 발생하였다.

(2) 사고원인 추정

장기간 저장탱크 미사용으로 인해 폐식용유가 내부에서 산패 작용 등으로 가연성가스가 체류된 상태에서 불티가 점화원으로 작용하여 폭발한 것으로 추정하였다.

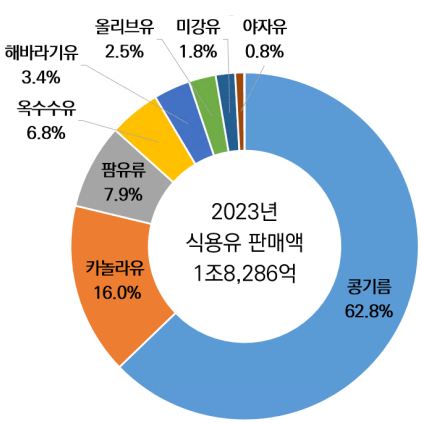
Ⅳ. 폐식용유의 발화 특성

Ⅳ. 폐식용유의 발화 특성

1. 식용유 특성

1) 식용유 정의 및 국내 현황

식용유란 일반적으로 식용유지류 중 식물성유지류를 의미하며, 전통기름 시장으로 별도 분류되는 참기름, 추출참깨유, 추출들깨유와 향미유로 분류되는 고추씨기름을 제외하고, 콩기름, 옥수수유, 카놀라유, 미강유, 해바라기유, 목화씨기름, 땅콩기름, 올리브유, 팜유류, 야자유로 정의한다[1]. 2023년 기준 국내 식용유 시장에서 가장 큰 비중을 차지하고 있는 품목은 콩기름(62.8%)이며, 카놀라유(16.0%), 팜유류(7.9%), 옥수수유(6.8%) 등의 순이다.



[그림 Ⅳ-1] 식용유 품목별 판매액 비중[2]

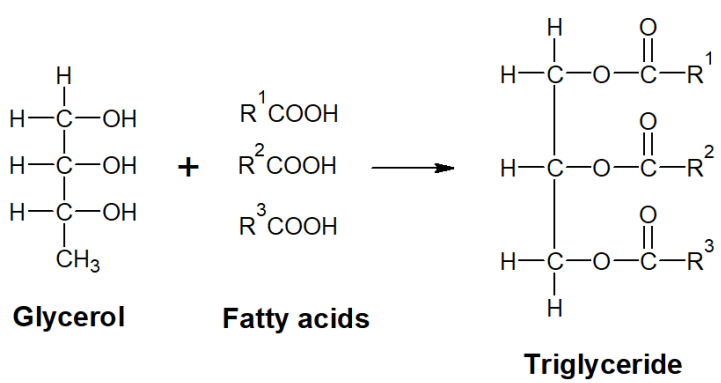
1) 추석 등 명절엔 식용유 중 '카놀라유' 가장 인기 - 농림축산식품부 보도자료(2017.9.26.)
2) 식품의약품안전처 2023년 식품 등의 생산실적 통계

식용유 시장은 크게 가정용과 업소용으로 구분되는데 업계에서는 업소용 80%, 가정용 20%로 추산하고 있다. 업소용 시장 중 라면, 제과 등 가공식품 제조업체는 팜유 중심으로 사용하고 있고, 치킨 프랜차이즈와 같은 외식업체는 대두유와 대두유 중심의 혼합유를 사용하나, 카놀라유, 올리브유, 해바라기유와 같은 기타 고급 유종 사용도 증가하고 있다[3].

2) 식용유의 구성성분

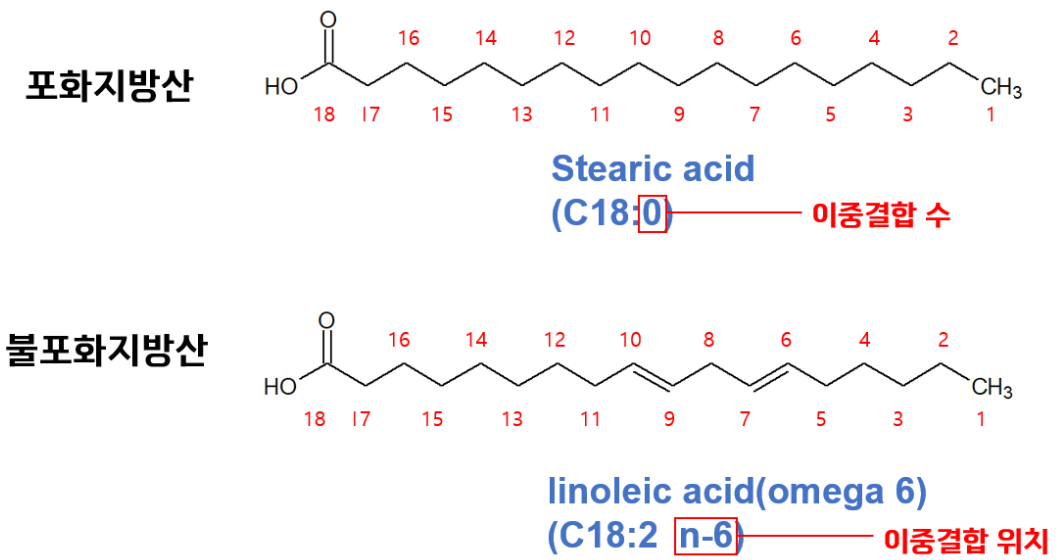
식용유의 주성분은 다양한 지방산으로 구성된 트라이글리세라이드 (triglyceride 또는 triacylglycerol)로써 전체 성분의 90% 이상을 차지하며, 소량의 유리 지방산, 인지질, 토코페롤 및 왁스 등의 기타 미량 성분이 포함될 수 있다. 글리세롤(glycerol) 분자 하나에 3개의 지방산(fatty acid)이 결합한 구조를 가지며 한 분자에 약 95%의 지방산을 포함하기 때문에 글리세롤에 결합되어 있는 지방산의 종류에 따라 물리적 성질이 달라진다[그림 Ⅳ-2].

지방산의 화학구조는 탄소원자를 갖는 긴 사슬로 양쪽 끝에 카르복실기(-COOH)와 알킬기(-R)을 갖는 탄화수소 형태로써 물에 녹지 않는 유지의 특성을 지니고 있다[4].



[그림 Ⅳ-2] 트리글리세라이드 구조

3) ㈜식품저널. 2022년 식품유통연감.
4) 식품의약품안전처 누리집. 우리 몸에 좋은 지방이 있다?



[그림 Ⅳ-3] 포화지방산 및 불포화지방산 명명법

지방산은 분자 중의 탄소 간 이중결합이 없는 포화지방산(saturated fatty acids)과 이중결합이 있는 불포화지방산(unsaturated fatty acids)으로 크게 나누며, 2개 이상의 이중결합으로 이루어진 지방산은 다가불포화 지방산(PUFA, Polyunsaturated fatty acid)으로 불린다. 포화지방산은 녹는점이 높아 실온에서 고체로 존재하며 동물성 지방인 우지, 돈지, 버터 등이 있다. 올리브유, 대두유, 옥수수 등의 식물성 유지는 약 85% 정도가 불포화지방으로 실온에서 액체 상태이지만 팜유는 포화지방산과 불포화지방산이 약 1:1 비율로 구성되어 있어 상온에서 반고체 형태를 유지한다.

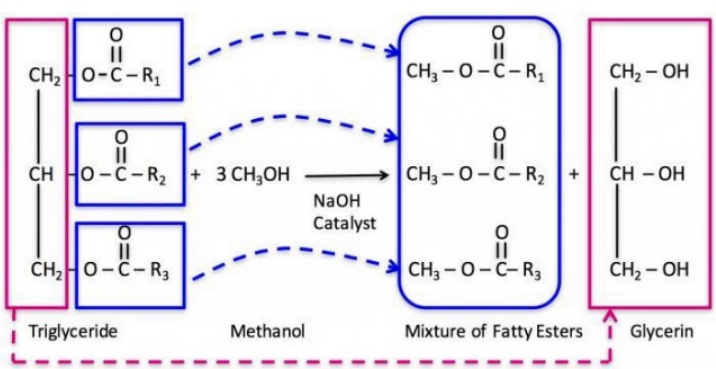
트리글리세라이드는 탄소 수 8에서 24(주로 C16 및 C18) 범위의 선형 지방산을 포함하며, 지방산의 종류를 〈표 Ⅳ-1〉에 정리하였다. 불포화지방산은 지방산 분자에 최초의 이중결합이 메틸기로부터 몇 번째에 있는지에 따라 n-9, n-6, n-3 등으로 나누어진다[그림 Ⅳ-3]. 일반적으로 식물성 유지류에는 올레산(Oleic acid, 18:1), 리놀레산(Linoleic acid, 18:2), 리놀렌산(Linolenic, 18:3)과 같은 불포화지방산이 다량 함유되어 있다.

〈표 Ⅳ-1〉 식물성 기름별 지방산 조성

구분	C12:0 [%]	C14:0 [%]	C14:1 [%]	C16:0 [%]	C16:1 [%]	C18:0 [%]	C18:1 [%]	C18:2 [%]	C18:3 [%]	C20:0 [%]	C20:1 [%]	C22:0 [%]	C22:1 [%]
코코넛유	47	19		9		3	6	2					
옥수수유				11		2	27	59	1				
올리브유				11		2	73	8	<1		<1		
팜유		1		44		5	40	10					
땅콩기름	<1	<1		13		2	48	29		1	1	3	<1
들기름				4		4	20	10	60				
유채유		<1		3		1	33	15	6		1	<1	<1
콩기름					11		4	24	54	7			

[출처 : Stauffer E., Dole J., A., Newman R. fire debris analysis. Academic press. 2008.]

식물성 기름은 일반적으로 유리 지방산, 인지질, 스테롤, 수분, 항산화제 등이 포함되어 있어 연료로 직접 사용할 수 없기 때문에 트랜스에스테르화(Trans-esterification) 공정을 통해 보통 메탄올을 이용하여 트리글리세라이드로부터 글리세롤을 분리한 다음, 지방산 메틸에스테르(FAME, Fatty acid methyl esters)라고 하는 바이오디젤로 전환하게 된다[그림 Ⅳ-4].



[그림 Ⅳ-4] FAME 제조

[출처 : Riaz, I., A review on catalysts of biodiesel(methyl esters) production. Catalysis reviews. 66(4), 1084-1136, 2024.]

〈표 Ⅳ-2〉 지방산의 종류 및 특징

Designation	IUPAC name	Common name	MW [amu]
C8:0	Octanoic	Caprylic	144
C10:0	Decanoic	Capric	172
C12:0	Dodecanoic	Lauric	200
C14:0	Tetradecanoic	Myristic	228
C16:0	Hexadecanoic	Palmitic	256
C16:1(n-7)	*cis*-9-Hexadecenoic	Palmitoleic	254
C18:0	Octadecanoic	Stearic	284
C18:1(n-7)	*cis*-11-Octadecenoic	*cis*-Vaccenic	282
C18:1(n-9)	*cis*-9-Octadecenoic	Oleic	282
C18:1(n-12)	*cis*-6-Octadecenoic	Petroselinic	282
C18:2(n-6)	9,12-Octadecadienoic	Linoleic	280
C18:3(n-3)	9,12,15-Octadecatrienoic	α-Linolenic	278
C18:3(n-6)	6,9,12-Octadecatrienoic	γ-Linolenic	278
C20:0	Eicosanoic	Arachidic	312
C20:4(n-6)	5,8,11,14-Eicosatetraeinoic	Arachidonic	304
C20:5(n-3)	5,8,11,14,17-Eicosatetraeinoic	EPA	302
C22:0	Docosanoic	Behenic	340
C22:1(n-9)	*cis*-13-Docosenoic	Erucic	338
C22:6(n-3)	4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoic	DHA	308

* C16(전체 탄소수):1(이중결합수)(n-7)(말단기에서 첫 번째 이중결합까지 탄소수)

[출처 : Stauffer E., Dole J., A., Newman R. fire debris analysis. Academic press. 2008.]

3) 식용유의 산패

식용 가능한 기름을 유지라 하는데 유지는 지방(fat)과 기름(oil)으로 나눌 수 있다. 지방은 동식물에서 추출한 지질이 상온에서 고체 상태를 유지하는 것을

말하며 기름은 일반적으로 실온에서 액체 상태인 지질로 존재하게 된다. 유지는 조리하는 과정에서 공기와 음식이 있는 상태에서 지속적으로 또는 간헐적으로 고온에 노출되면서 지방 성분이 자동산화(auto-oxidation), 열산화(thermal oxidation), 중합(polymerization), 가수분해(hydrolysis), 고리화(cyclisation), 절단(fission)과 같은 분해반응을 겪게 된다.

유지의 산패란 유지에서 불쾌한 냄새가 발생하고 맛이나 색상이 변하는 현상을 의미하며, 크게 산화적 산패와 비산화적 산패로 구분할 수 있다. 산화적 산패는 공기 중의 산소와 유지가 화학적으로 반응하는 산화 반응에 의해 발생하며, DAG(diacylglycerol), MAG(monoacylglycerol), 단량체, 고분자, 유리 지방산, 기타 산화물질 등의 형성을 촉진하게 된다. 식용유의 산패는 주로 산화적 산패가 주원인이며, 산화 안정성은 제품의 품질과 유통기한을 나타내는 중요한 지표가 된다. 산화속도는 주로 지방산의 종류에 따라 달라지며, 불순물의 존재, 미량의 항산화제 함량, 제조공정, 산소, 빛, 보관 온도 등에 달라질 수 있다. 특히 이중결합이 많은 불포화지방산의 경우 산소와 결합하면서 쉽게 산화된다. 튀김용으로 주로 사용되는 식물성 기름은 불포화지방산 함량이 높아 고온에서 조리할 때 산패가 빠르게 진행된다. (160~180) ℃의 높은 조리 온도에서 공기 중의 산소와 튀김 재료에서 나오는 수분, 지질, 단백질 등이 복합적으로 작용하여 식용유에서 열 산화, 가수분해, 중합반응 등이 일어나 산패를 유발하게 된다.

(1) 자동산화(autoxidation)[5)]

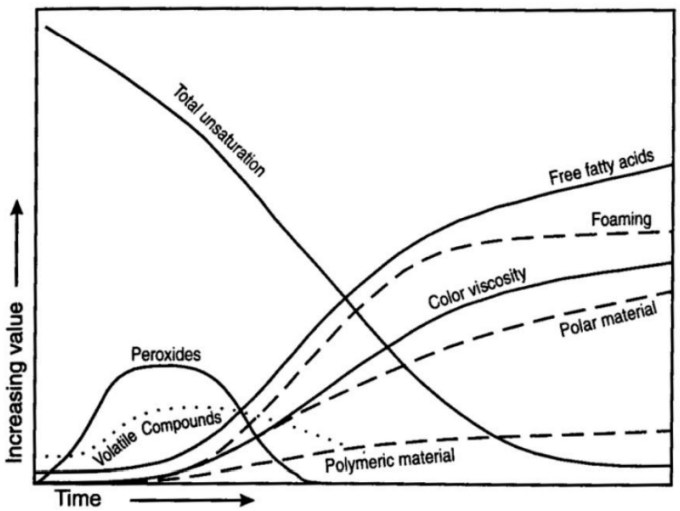
유지는 공기와 접촉하는 경우 산소를 흡수하고 흡수된 산소는 유지를 산화시켜 산화 생성물을 형성하게 된다. 유지가 산소를 흡수하는 속도는 반응 초기 단계에는 서서히 진행되다가 일정 기간이 지나면 매우 급격하게 증가하게 되며, 이를 유도기간(induction period)이라 한다. 이 유도기간이 지나면 유지의 산소

5) 경기도보건환경연구원. 식용유지의 시간변화와 가열에 따른 지방산과 트랜스지방산의 영향평가. 2007.

흡수량이 급격히 증가하므로 산화 생성물 함량도 급격히 증가하게 되고 유지의 화학적·물리적 변화가 초래되어 산패가 일어나게 된다. 산화속도는 유지의 불포화도가 클수록 즉, 이중결합수가 많아질수록 증가한다. 자동산화의 1차 산화 생성물은 하이드로퍼옥사이드(hydroperoxide)로써 자동산화가 진행되면서 농도가 증가하다가 후반에는 분해량이 많아져 점차 감소한다. 과산화물은 매우 불안정하여 쉽게 분해되면서 2차 산화 생성물로 알데히드, 케톤, 알코올, 산, 탄화수소, 푸라논 및 락톤 등의 휘발성 화합물이 생성된다.

(2) 열산화(thermal oxidation)

유지의 열산화는 공기의 존재 하에서 유지를 고온으로 가열할 때 일어나는 산화 반응이다. 식용유의 가열 산화는 (140~200) ℃에서 가열과 산화 반응이 동시에 일어나면서 매우 빠른 속도로 산화가 진행된다. 고온에서 유지를 가열하게 되면 향미, 외관, 영양가 및 독성 등 수많은 반응과 변화가 일어나며, 이때 유지의 비중, 산가 등은 증가하고 요오드가는 감소하며, 발연점은 낮아진다. 발연점은 기름이나 지방이 가열되는 동안 연속적인 연기를 생성하는 온도로 정의되는데 튀김용 기름에서 나오는 연기의 양은 기름에 있는 유리 지방산과 휘발성 화합물과 같은 저분자량 분해산물의 농도에 직접 비례한다(Ahmad 등). 유지를 고온에서 가열하면 분해되면서 유리 지방산과 글리세롤을 생성하며, 이때 생성된 유리 지방산은 발연점을 낮추고 산패를 가속 시켜 유지의 안정성을 낮추게 된다. 또한 분해 산물로써 carboxylic acid, 2-Alkanone, n-Alkanal 등의 carbonyl 화합물과 n-Alkane, 1-Alkene 등의 탄화수소 및 Lactone, dimer, trimer 및 기타 고분자 화합물의 생성이 촉진된다. 열산화에 의해 생성된 고분자는 유지의 점도를 증가시키기도 하며, 색이 어두워지고 거품이 발생하며 발연점이 낮아지는 등 기름의 품질을 저하하게 된다.



[그림 Ⅳ-5] 튀김 중 기름의 물리적, 화학적 변화

[출처: Choe E., Min D. B., Chemistry of Deep-Fat Frying Oils. Journal of food science. 72(5), 77-86, 2007.]

〈표 Ⅳ-3〉 반복되는 튀김(frying) 중 발생하는 식물성 기름의 화학적 변화

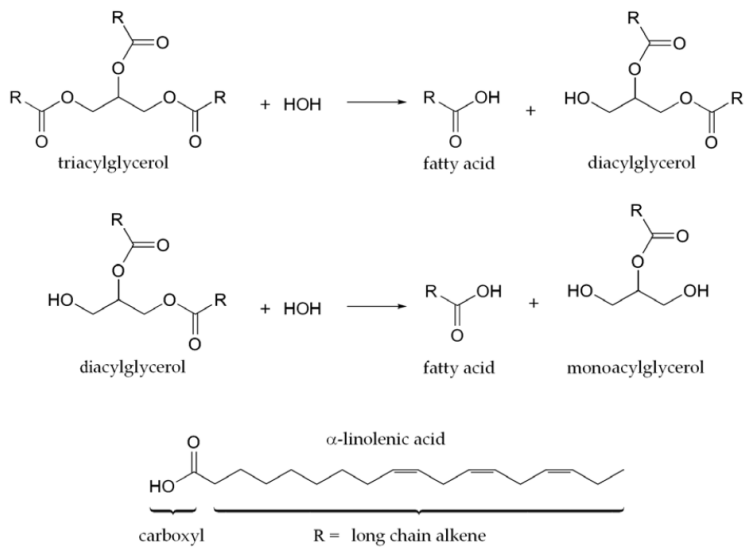
반응	특징	주요성분
가수분해 (Hydrolysis)	기름과 물의 반응으로 글리세롤과 지방산 사이의 TAG 결합에 깨짐	DAG, MAG, FFA
열분해 (Thermal degradation)	고온에서 TAG의 협기성 분해	alkanes, alkene, ketones, CO, CO2 등
산화 (Oxidation)	기름과 산소의 반응은 2단계로 이루어짐 1. hydroperoxide를 생성하는 1차 산화 2. hydroperoxide가 분해되는 2차 산화	peroxides, aldehydes, alcohols. hydrocarbons, FFA
중합 (Polymerization)	고온에서 2차 산화 생성물의 산화와 열에 의해 기름 분자 또는 지방산의 변형으로 고분자 생성	산화 및 중합된 TAG, 고리형 지방산, 단량체, 이량체

* TAG: Triacylglycerols, DAG: Diacylglycerols, MAG: Monoacylglycerols, FFA: Free fatty acid

[출처 : Tarmizi A., H., A, Ismail R., Kuntom A., Effect of frying on the palm oil quality attributes - A review. Journal of oil palm research. 28(2), 143-153, 2016.]

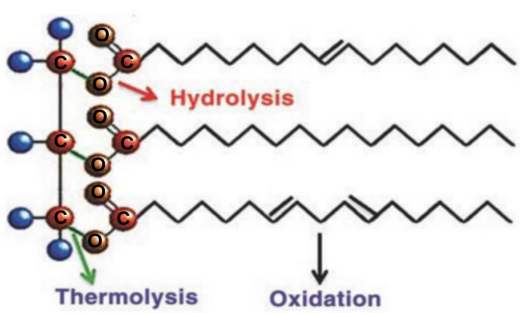
(3) 가수분해(hydrolysis)

고온의 조리 과정에서 식재료로부터 나온 물 분자는 극성(polar) 분자로써 식용유의 주성분인 트리글리세라이드의 에스터(ester)결합을 공격하여 분해되면서 디아실글리세롤, 모노아실글리세롤, 글리세롤, 유리 지방산을 생성하게 된다.



[그림 Ⅳ-6] 트리글리세라이드의 가수분해 반응

[출처: Walker G. T., The removal of fatty residues from a collection of historic whale skeletons in bergen. La conservation des squelettes gras. 2012.]



[그림 Ⅳ-7] 트리글리세라이드의 반응 site

[출처: Gnanasekaran D., Chavidi V.P., Green Fluids from Vegetable Oil: Power Plant, in: Veg. Oil Based Bio-Lubr. Transform. Fluids. 3-26, 2018.]

4) 식용유의 산화 및 가수분해 생성물

식용유가 산화되거나 가수분해되어 발생하는 분해 산물은 일반적으로 유리 지방산, 알데히드, 케톤, 알코올, 디엔 및 산 등이 있으며 이에 따라 불쾌한 맛과 향을 내고 식용유의 저장 수명을 단축한다.

(1) 유리 지방산

유리 지방산의 함량은 주로 가수분해된 정도를 측정하는 것으로 기름의 열화 지표 중 하나이다. 자유 지방산은 수분과 공기의 존재 하에서 가열 중 기름에서 트리아실글리세롤(TGA)의 가수분해와 하이드로퍼옥사이드(ROOH)의 분해로 인해 형성된다.

(2) 휘발성 화합물

식용유를 250 ℃ 이상으로 가열하면 푸른색의 자극적인 연기가 발생하며, 이는 글리세롤의 탈수로부터 형성된 알데히드를 주로 함유한 휘발성 기체 생성물의 방출로 인한 것으로 알려져 있다(Wijayasinghe 등).

아크롤레인(acrolein)과 같은 단쇄 비닐 알데히드(short-chain vinyl aldehyde)는 다중불포화지방산에서 생성되는 것으로 밝혀졌으며, 피부, 눈, 호흡기 점막을 자극하기 때문에 식용유를 증류 및 추출 또는 주방에서 사용하는 동안 장기간 노출되면 위험할 수 있으며, 끓는점 53 ℃, 인화점 -26 ℃으로 고인화성에 해당한다. Innocenzo 등은 옥수수유, 땅콩기름, 올리브유, 해바라기유에 대해 145 °C에서 2시간 동안 가열하여 크로마토그래피로 분석한 결과, (2.7~9.3) μM 사이의 아크롤레인 농도 수준을 보였다〈표 Ⅳ-4〉. 또한 땅콩유를 2시간 동안 가열한 후 다양한 온도에서 분석한 결과, 아크롤레인 형성은 온도가 증가함에 따라 현저히 증가했으며, 95 °C와 같은 비교적 낮은 온도에서도 검출될 수 있음을 확인하였다〈표 Ⅳ-5〉.

Xu 등은 땅콩기름, 콩기름, 유채유, 아마씨유에 대해 상온 보관 중 주요 휘발성 화합물 성분을 분석하였다〈표 Ⅳ-6〉.

〈표 Ⅳ-4〉 145 ℃ 2시간 가열한 식물성기름 내 아크롤레인 함량

sample	fresh(μm)	heated(μM)	요오드가
옥수수유	nd	4.3	105-128
해바라기유(1)	1.1	-	120-134
해바라기유(2)	nd	2.9	120-134
땅콩유	nd	2.7	88-98
올리브유(1)	nd	5.6	75-94
올리브유(2)	nd	9.3	75-97

〈표 Ⅳ-5〉 2시간 동안 가열한 온도별 땅콩기름 내 아크롤레인 함량

온도(℃)	양(μM)	온도(℃)	양(μM)
95	0.2	145	2.7
110	0.2	200	24

〈표 Ⅳ-6〉 식물성 기름의 상온 보관 중 휘발성 성분

구분	휘발성분
aldehyde	pentanal, hexanal, heptanal, octanal, nonanal, decanal 2-butenal, (E)-2-pentanal, (E)-2-heptenal, E-2-decenal (E,E)-2,4-Heptadienal, benzaldehyde
alcohol	1-pentanol, 1-octanol
acid	acetic acid, hexanoic acid, nonaoic acid
hydrocarbon	dodecane, D-limonene

5) 식용유의 산패 정도 측정방법

식용유의 산패가 일어나면 산소의 흡수 속도가 증가하고 하이드로퍼옥사이드와 같은 과산화물이 생성되는 동시에 carbonyl 화합물의 생성도 증가한다. 또한

여러 가지 불쾌한 냄새와 맛도 나기 때문에 식품의 품질기준인 신선도를 판단하는 지표가 된다.

(1) 산가(Acid value), 유리 지방산가(Free fatty acid value)

1g의 유지 중에 존재하는 유리 지방산을 중화하는데 필요한 KOH의 mg수로서 유지 분자들의 가수분해로 생성되는 유리 지방산 함량의 양을 나타내는 수치이다. 오랜 기간 저장되거나 반복하여 사용된 유지는 산가 수치가 높으며 신선한 유지의 수치는 매우 낮다.

(2) 과산화물가(peroxide value)

유지 1 kg에 함유된 과산화물의 밀리몰수 또는 밀리 당량수로써 표시되는 값이다. 유지의 산화가 진행되면서 생성되는 하이드로퍼옥사이드의 함량이 최고에 도달한 뒤 감소하기 때문에 산패가 시작된 지 오래된 유지의 과산화물가는 낮을 수 있다.

(3) Carbonyl 화합물

유지의 자동산화 과정의 최종단계에서 carbonyl 화합물이 생성되므로 이 양을 측정하여 산패의 정도를 알아내게 된다. carbonyl 화합물은 과산화물가와 같이 산화 과정 동안 증가와 감소하는 일이 없어 장시간 산화된 유지일수록 함량이 계속 증가하게 된다.

(4) 요오드가(Iodine value)

기름 100g에 부가되는 요오드의 g수를 말하며, 기름의 불포화도를 나타낸다. 즉, 불포화지방산에 존재하는 이중결합을 할로겐화하여 측정되며, 높은 불포화도를 갖는 건성유는 140~180이며, 불건성유는 100 미만이다.

2. 식용유 발화 관련 문헌 고찰

1) 이론적 배경 및 식용유 발화 특성

(1) 자기 발열(Self-Heating) 및 자연발화(Spontaneous ignition)

Autoignition(자동발화)은 외부 점화원이 없는 상태에서 주변 온도에 의해 물질이 발화하는 발화점(AIT, Autoignition temperature)의 개념으로써 인화점, 연소점과 비교되는 개념이다. Spontaneous ignition(자연발화)은 반응성 물질을 점화할 만큼 충분한 열을 생성하는 화학적 또는 생물학적 과정으로 정의[6]할 수 있으며, 산화, 분해, 흡착, 미생물 등에 의해 발생한 열이 축적된 결과 발화점(AIT)에 도달하여 발화하는 것이다. 이는 물질의 자기 발열(self-heating)에 기인하며 식물성 기름에서 매우 흔한 현상이다. 면 걸레에 묻어있는 식물성 기름이 자기 가열되면서 발화점에 도달하고 주위 가연물에 옮겨붙거나 스스로 연소하게 되며, 수 분 또는 수 시간 동안 연기가 방출된 후 발생한다.

〈표 Ⅳ-7〉[6]은 자기 발열이 일어나는 것으로 알려진 식물성 기름을 정리하였다. 식물성 기름은 상온에서 공기 중의 산소와 반응하여 라디칼 반응이 일어나면서 과산화물을 생성하는 자동산화(auto-oxidation)를 겪을 가능성이 높으며, 이로 인해 자기 발열을 일으키며, 조건에 따라 자연발화로 이어질 수 있다. 발화는 자기 발열의 열폭주(thermal runaway)가 일어날 때 발생하게 된다. 물질이 산화되면서 열을 발생하면 온도가 증가하게 되고, 온도가 증가함에 따라 산화 반응 속도가 증가하면 온도도 그에 따라 더 증가하게 된다. 물질의 주변으로 방열 속도가 온도를 안정화 하기에 충분하지 않으면 발화점(AIT)에 도달하게 된다. 식물성 기름은 자기 가열이 가능하지만 자연발화를 유발하기에는 충분하지 않으며, 자연발화가 일어나기 위해서는 고체이면서 다공성 있는 물질 위에서 가열되면서 산소와 접촉해야 한다.

6) Stauffer, E., Chemistry and physics of fire and liquid fuels. fire debris analysis. Elsevier. 2008.

〈표 Ⅳ-7〉 식물성 기름의 자기 발열(self-heating) 경향

Material	Tendency	Material	Tendency
코코넛유	very slight	유채유	Moderate
팜유	low	콩기름	Moderate
땅콩유	low	생선기름	High
올리브유	Moderate to low	아마씨유	High
옥수수유	Moderate	동유* (유동나무 열매에서 추출)	High
면실유	Moderate		

[출처 : Stauffer E., Dole J., A., Newman R., fire debris analysis. Academic press. 2008.]

〈표 Ⅳ-8〉 식물성 기름의 발화 특성

구분	인화점 [℃]	발화점 [℃]	발연점 [℃]
유채유	278-282[3]	405[1]	226~234[3]
콩기름	320[1]	400[1], 450[2]	268[2]
참기름	336[1]	419[1]	
면실유	333[1]	420[1]	
코코넛유	294[1]	360[1]	
아마인유	334[1]	415[1]	
카놀라유	275-290[3]	450[2]	220~230[3]
포도씨유		460[2]	247[2]
현미유		420[2]	252[2]
퓨어 올리브유		435[2]	225[2]
엑스트라버진 올리브유		430[2]	200[2]

[1] Koseki H., Evaluation of the burning characteristics of vegetable oils in comparision with fuel and lubricating oils. journal of fire science. 19. 31-44, 2021.

[2] 송영호, 고상섬, 하동명, 정국삼. 식용 유류의 연소특성. 한국화재소방학회 2009년도 춘계학술논문 발표회 논문집. 460-466, 2009.

[3] Gunstone F., D., Rapeseed and canola oil:production, processing, properties and uses. CRC press. 2004.

GuO 등은 식물성 기름 3종(들기름, 아마씨유, 홍화씨유)을 대상으로 TG-DSC, 라만분광기, GC-MS 등을 사용하여 자연발화 특성과 산화 메커니즘을 연구하였다. 초기 발열 온도는 (65~90) ℃의 범위로 이후 격렬한 산화가 시작되었으며, 시료의 전체 연소 과정은 저온 산화, 열분해, 연소, 연소 후 단계 4단계로 구분하였다. 저온 산화 단계의 활성화에너지는 33.13 kJ/mol로 200 ℃이하에서도 자기산화(self-oxidation)되기 쉬우며, 자기 발화(self-ignition) 경향은 아마씨유〉들기름〉홍화씨유 순이며, 식물성 기름의 불포화 결합에서 과산화물이 생성 및 분해되면서 자연발화와 연관이 있음을 확인하였다.

(2) 인화점(Flash point)

발화의 방법에 따라 점화에 의한 발화(Piloted ignition), 자연발화(spontaneous ignition)로 구분할 수 있고, 점화에 의한 발화를 인화라 한다. 인화의 최소한의 조건은 점화원이 주어졌을 때 연소하한계 농도 이상이어야 하며, 자연발화는 발화 시작이 물질의 자기 발열에 의한 것이므로 특정 농도와 온도가 필요하다. 인화점은 가연성 액체의 화재 위험성을 평가하는 데 중요한 지표로써, 공기와 혼합하여 인화성 혼합물 형성에 충분한 증기를 발생시킬 수 있는 최저 온도를 말한다. 인화점 측정 방법에는 밀폐식(Closed-cup), 개방식(Open-cup)이 있으며 일반적으로 밀폐식으로 측정된 인화점을 인화점이라 한다.

가연성물질의 위험성은 일반적으로 발화(ignition) 특성과 전파(propagation) 특성으로 분류할 수 있으며 발화는 인화점, 전파는 연소속도와 밀접한 관련이 있다. Koseki 등은 식물성 기름은 인화점이 (300~330) ℃으로 연료유(100 ℃)와 윤활유(220~300 ℃)보다 더 안전한 것으로 여겨지지만 일본 화재의 10%가 식물성 기름과 관련이 있다고 하였다. 실험을 통해 식물성 기름의 연소속도, 복사열, 화염높이가 C-연료유 및 일부 윤활유보다 높은 것으로 나타났으며 이는 식물성 기름의 화재가 상대적으로 화염이 크고 연기가 덜 발생하며, 연소 표면에 복사 분율[7]이 증가하여 연소속도가 빨라진 결과로써 화재가 발생하면 식물성

7) 화염으로부터 생성되는 총발열량 대비 복사의 형태로 방출되는 열량의 비율

기름의 화재 확산 위험성이 더 높은 것을 의미한다.

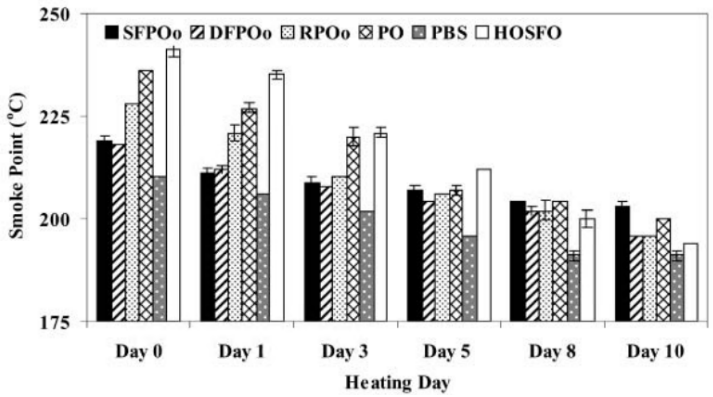
(3) 발연점(Smoke point)

발연점은 일반적으로 식용유를 가열할 때 표면에서 엷고 푸른 연기가 나기 시작하는 온도를 말하며, 연기의 주성분은 유리 지방산, 모노아실글리세롤(MAG), 디아실 글리세롤(DAG) 및 아크롤레인, 알데히드, 케톤, 알코올 등의 휘발성 화합물 등이 있다. 유리 지방산의 증가는 발연점과 반비례하는 것으로 알려져 있다(Tarmizi 등). 식용유를 계속 가열하게 되면 유면으로부터 연기가 발생하기 시작하며 이때 온도가 발연점이며, 화염을 접근시켜도 착화되지 않는다. 여기에 화염을 접근시킨 채 온도를 상승시키면 인화하여 착화되지만 연소가 지속되지 않는데 이때 온도가 인화점이며, 더 온도를 상승시켜 유면상에서 연속적으로 연소하면 이때 온도가 연소점이 된다(송영호 등).

Tarmizi 등은 팜유 제품에 대해 튀김용으로 사용하기 위한 적합성을 평가하기 위해 열적 및 물리화학 특성을 실험하였다. 180 ℃에서 1일당 8시간씩 10일간 가열한 후 발연점을 측정한 결과, 기준물질인 고올레산 해바라기유(HOSFO)는 242 ℃에서 194 ℃로, 팜유 제품 중 SFPOo는 219 ℃에서 203 ℃, DFPOo는 218 ℃에서 196 ℃, RPOo는 228 ℃에서 196 ℃, PO는 236 ℃에서 200 ℃으로로 감소하였으며 가장 낮은 발연점(210 ℃)을 갖는 PBS는 191 ℃로 감소하였다[그림 Ⅳ-8]. 그러나 이러한 발연점은 일반적인 튀김 온도인 180 ℃보다 높았으며 일부 국가에서 허용하는 제한온도 170 ℃보다 20 ℃ 이상 높았다.

(4) 불포화도와 요오드가

동식물유의 종류는 크게 건성유, 반건성유, 불건성유 3가지로 구분되며, 〈표 Ⅳ-10〉과 같이 요오드값에 의해 나뉘게 된다. 요오드값이란 유지 100g에 부가되는(유지 100g이 흡수하는) 요오드의 g수를 말하며, 요오드값은 기름의 불포화도를 말하며 이중결합이 많을수록 요오드값이 커지게 된다.



[그림 Ⅳ-8] 고올레산 해바라기유와 팜유류의 발연점 변화

[출처 : Tarmizi A., H., A., Lin S., W., Quality assessment of palm products upon prolonged heat treatment. Journal of oleo science. 57(12), 637-647, 2008.]

불포화도가 높을수록 불포화 결합이 많이 되어 있으며 산화되기 쉬워 자연발화의 가능성이 높아짐을 의미한다. 이중결합이 많아 불포화도가 높은 건성유는 공기 중에서 산화되어 액 표면에 피막을 만드는 기름 헝겊 또는 종이 등에 스며들어 있는 상태로 방치하면 분자 속의 불포화 결합이 공기 중의 산소에 의해 산화 반응을 일으키게 된다. 또한 산화 발열량이 커 섬유 또는 종이 등 다공성 가연물에 스며들어 공기와의 접촉 면적이 커지고 열 축적하기 쉬운 상태가 된다. 즉 부적절하게 취급하는 경우 자연 발화될 수 있다.

〈표 Ⅳ-9〉 요오드가에 따른 식물성 기름의 분류

구분	요오드값	반응성	불포화도	종류
건성유	130 이상	크다	크다	해바라기유, 아마인유, 등유, 들기름
반건성유	100~130	중간	중간	참기름, 콩기름, 채종유, 목화씨기름
불건성유	100 이하	작다	작다	올리브유, 야자유, 피마자유, 동백유

2) 폐식용유 특성

폐식용유는 주로 트리글리세라이드, 모노글리세라이드, 디글리세라이드 및 튀김 과정에서 생성되는 다양한 양(5~20 wt%)의 유리 지방산으로 구성되어 있다. 트리글리세라이드는 다양한 산업 분야에서 부가가치 제품 생산을 위한 출발물질(starting materials)로 사용되며, 주요 구성성분은 포화 및 불포화 지방산이다[8]. 폐식용유의 물리화학적 특성은 조리 과정에 크게 좌우되며, 반복적으로 사용할 경우 점도가 높아지고 색상이 어두워지게 된다. 이러한 변화는 산도가 증가했음을 나타내며, 불쾌한 냄새를 유발하게 된다[9].

폐식용유는 식용유의 종류와 사용 상태에 따라 인화점이 달라질 수 있으며 기름은 조리 중에 분해되고 불순물이 축적되면 인화점이 낮아져 새 기름에 비해 낮은 온도에서 발화되기 쉽다. 연소점이 높아 자연적으로 연소하기 어려우나 적절히 보관하려면 산화를 일으킬 수 있는 다른 물질과 섞이지 않아야 한다. 다만 기름이 묻은 걸레를 부적절하게 폐기했을 경우 자기 발열이 일어나 연소할 수 있는데 이는 다공성 표면에서 산소와 만나 열을 발생시키면서 느린 중합을 일으키고, 열은 천이 제공하는 단열재에 보온되며, 중합으로 인해 열을 발생시키고 폭주반응에 의한 기름의 열분해로 가스의 발화온도에 도달하면서 연소하게 된다. 폐식용유는 인화점과 발화점의 온도 차가 거의 없으며, 인화점, 발화점이 비점보다 낮아 비점 이하의 온도에서도 유면상의 증기가 발화될 수 있고, 화염을 제거해도 식용유 온도가 발화점 이상인 상태이므로 곧바로 재발화 할 수 있다.

Alias 등은 9개의 폐식용유를 대상으로 바이오디젤의 품질에 영향을 줄 수 있는 동점도, 비누화, 인화점, 수분함량, 유리 지방산 5가지 특성 실험을 통해 확인하였다. 인화점은 (198~290) ℃, 유리 지방산은 모두 0.05 mgKOH(바이오디젤에 필요한 최대값)을 초과하는 등 ASTM D6571[10] 규격에 따른 바이오디젤의

8) Joshi J., R., Bhanderi K., K., Patel J., V., waste cooking oil as a promising source for bio lubricants. Journal of the indian chemical society. 100, 100820, 2023.
9) Feo G., D., Ferrara C., Giordano L., Osseo S., assessment of three recycling pathways for waste cooking oil as feedstock in the productio of biodiesel, biolubricant, and biosurfactant. Recycling. 8(4), 64, 2023.

표준값과 비교하여 높았으며, 바이오디젤 원료로 전환하기 위해 트랜스 에스테르화 공정이 필요함을 확인하였다〈표 Ⅳ-10〉.

〈표 Ⅳ-10〉 폐식용유의 인화점

종류	인화점	출처
폐 식물성 기름(frying)	310 ℃	Aworanti 등(2019)
폐 팜유(frying)	223 ℃	Aworanti 등(2019)
폐식용유	222.2 ℃	Azahar 등(2016)

10) ASTM D6571 Standard specification for biodisel fuel blend stock(BD100) for middle distillate fuels

3. 폐식용유의 화재·폭발 특성 평가

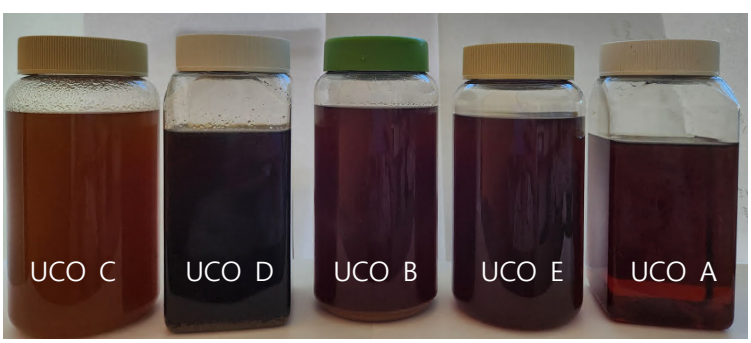
1) 평가대상 시료

폐식용유 재활용업 사업장 4곳을 방문하여 채취한 폐식용유 5종과 비교를 위해 사용되지 않은 식용유 3종을 대상으로 화재·폭발 특성을 평가하였다.

〈표 Ⅳ-11〉 평가대상 시료 목록

사업장	시료명	시료	채취공정	비고
A	UCO A	폐식용유	정제 완료	
B	UCO B	폐식용유	정제 완료	
C	UCO C	폐식용유	정제 前	
D	UCO D	폐식용유	정제 前	
	UCO E	폐식용유	정제 완료	
E	UCO F	폐식용유	정제 완료	2022년 사고 발생 사업장 채취
제품	Canola	시판 식용유	-	카놀라유
제품	Olive	시판 식용유	-	extra virgin 올리브유
제품	Soybean	시판 식용유	-	대두유(콩기름)

* 정제 : 거름망을 이용한 이물질 제거, 스팀 가열로 수분 제거 등



[그림 Ⅳ-9] 폐식용유 시료 5종

[그림 Ⅳ-10] 시판 식용유 3종

2) 평가항목

〈표 Ⅳ-12〉 화재·폭발 특성 평가 항목

평가항목	평가내용
인화점	불꽃을 접촉하여 연소를 개시할 수 있는 최저온도
시차주사열량계(DSC)	온도에 따른 발열개시온도 및 발열량 등 열안정성 변화 측정
열중량분석(TGA)	온도에 따른 질량 변화 및 휘발성 가스 발생 여부 측정

3) 평가 장비

(1) 인화점 시험기

인화점(Flash Point)의 측정 방식에는 밀폐 상태에서 가열하는 방식과 개방 상태에서 가열하는 방식 2가지가 있으며, 전자의 측정 방식으로 구한 인화점을 밀폐식 인화점, 후자의 측정 방식으로 구한 인화점을 개방식 인화점이라고 한다. 또한 동일 시료에서는 통상 개방식 인화점이 밀폐식 인화점보다 높은 값을 나타낸다. 인화점 시험 방법의 종류는 〈표 Ⅳ-13〉와 같다. 본 연구에서는 클리브랜드 개방식을 이용하여 인화점을 측정하였다.

〈표 Ⅳ-13〉 인화점 시험방법의 종류

구분	시험방법	적용 기준	적용 유종
밀폐식	태그 밀폐식	인화점 93 ℃ 이하인 시료	원유, 가솔린, 등유, 항공 터빈 연료유
	펜스키마텐스 밀폐식	밀폐식 인화점의 측정이 필요한 시료 및 태그 밀폐식 인화점 시험방법을 적용할 수 없는 시료	원유, 경유, 중유, 전기 절연유, 방청유, 절삭유
개방식	클리브랜드 개방식	인화점 80 ℃ 이상인 시료	석유 아스팔트, 유동 파라핀, 에어필터, 방청유, 절연유, 열처리유, 각종 윤활유

가) 장비

인화점 시험장비는 독일 Petrotest사에서 제작한 시험장비(Cleveland Open Cup Analyzer, CLA4)로써 클리브랜드 개방식으로 인화점을 측정하는 장비이다. 측정범위는 (80~400) ℃이다.

[그림 Ⅳ-11] 클리브랜드 개방식 인화점 시험기

나) 시험방법

시험 규격 KS M ISO 2592:2017(인화점 및 연소점 시험방법 - 클리브랜드 개방컵 시험방법)에 따라 시험하였다. 시료 컵에 시료를 채운 다음 예상 인화점을 알고 입력하면 〈표Ⅳ-14〉의 승온 속도와 시험 불꽃을 시료에 접근하는 온도 간격이 설정된다. 연속된 3회의 결과의 평균값을 사용하며 계산 방법 및 정밀도는 〈표 Ⅳ-15〉에 따른다.

〈표 Ⅳ-14〉 인화점 시험방법에 따른 승온 속도

시험방법	시료컵 용량	예상인화점	승온속도	시험불꽃을 대는 온도간격
태그 밀폐식	50±0.5 ml	60 ℃ 미만	1 ℃/60±6초	0.5 ℃마다
		60 ℃ 이상	3 ℃/60±6초	1.0 ℃마다
펜스키마텐스밀 폐식	약 70 ml	110 ℃ 이하	5~6 ℃/분	1.0 ℃마다
		110 ℃ 초과		2.0 ℃마다
클리브랜드 개방식	약 80 ml	80 ℃ 이상	5.5±0.56 ℃/분	2.0 ℃마다

〈표 Ⅳ-15〉 인화점 측정 계산 및 정밀도

시험방법	정밀도			계산방법
	인화점(℃)	반복허용차	재현허용차	
클리브랜드 개방식	80 이상	8	16	Fc=F+0.25(101.3-P) Fc : 인화점(℃) F : 측정인화점(℃) P : 시험장소의 기압(kPa)

(2) 시차주사열량계(DSC)

열분석이란 물질의 물리적 변수(Physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시킴에 따라 나타나는

열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 〈표 Ⅳ-16〉과 같다. 본 시험 평가에서는 DSC를 이용한 열분석을 실시하였다.

〈표 Ⅳ-16〉 열분석 방법

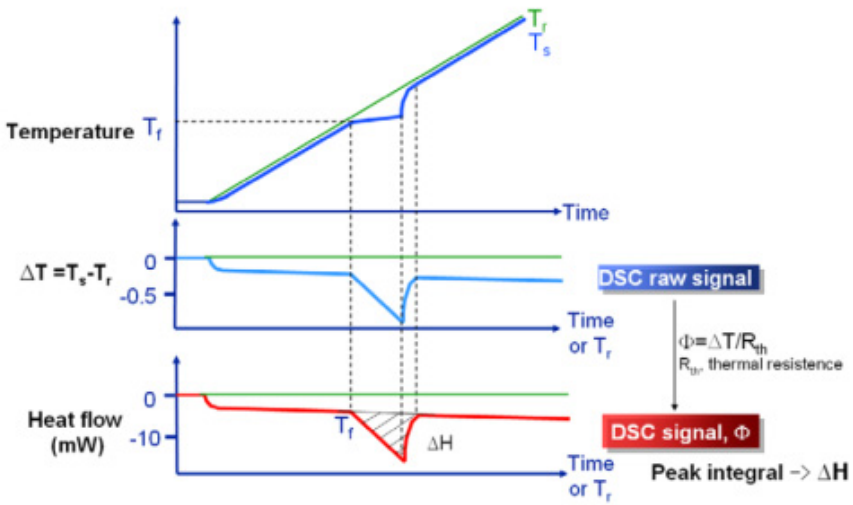
측정법	관측량	기호	단위
DTA(Differential thermal analysis)	온도차	⊿T	K
DSC(Differential scanning calorimeter)	열유속	⊿q	Joule/s=Watt
TGA(Thermo gravimetric analysis)	중량	g(%)	g
TMA(Thermo mechanical analysis)	길이	⊿L(%)	m

DSC는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속 차이(Difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(Heat flow)은 와트(W; Watt)나 밀리와트(mW) 단위로 전달되는 열에너지를 말한다. 열유속을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW·s나 mJ로 나타낸다. 열에너지는 시료의 엔탈피(Enthalpy) 변화에 상당하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열(Endothermic)이며 에너지를 방출하면 발열(Exothermic)이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생하는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이(Glass transition), 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다[그림 Ⅳ-12]. 수밀리그램 정도의 시료로 발열량과 발열개시온도 등을 측정할 수 있어 화학물질의 열적 위험성을 예측하는 예비 시험으로 매우 유용하다.

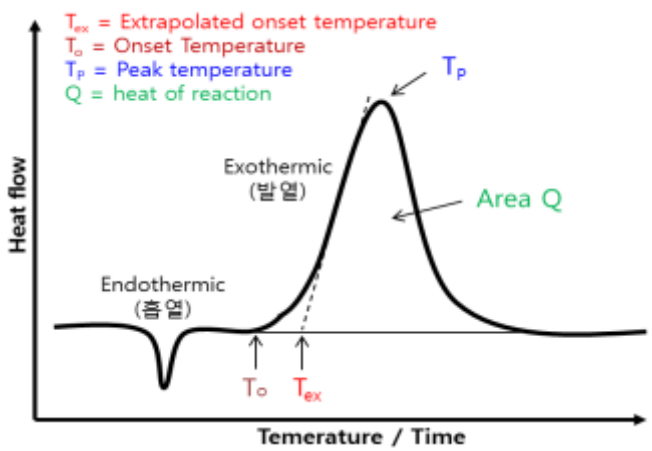
가) 평가장비

열분석 시험에 사용된 DSC는 스위스의 METTLER TOLEDO(모델명 DSC5+)에서 제작한 장비로 [그림 Ⅳ-14]에 나타내었다. DSC는 시료가 담긴 crucible(pan)과 표준물질로 사용되는 빈 pan이 들어가는 measuring cell,

시료가 담긴 crucible을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot, (-90~30) ℃ 의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성되어 있으며 measuring cell의 사양을 〈표 Ⅳ-7〉에 나타내었다.



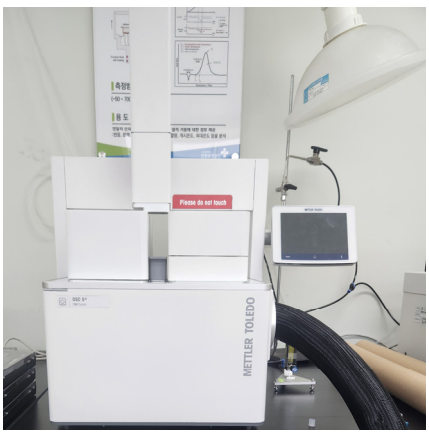
[그림 Ⅳ-12] DSC 측정 원리



* Endothermic : 시료가 에너지를 흡수할 때 엔탈피 변화는 흡열(용융, 증발 등)

* Endothermic : 시료가 에너지를 방출할 때 엔탈피 변화는 발열(산화, 산화분해, 결정화 등)

[그림 Ⅳ-13] DSC 열유속 예시



(a) 시차주사열량계(DSC)

(b) aluminum pan

(c) DSC sensor

[그림 Ⅳ-14] DSC 장비

〈표 Ⅳ-17〉 DSC measuring cell 사양

항목	사양
온도 범위	(-30~700) ℃
온도 정밀도	±0.2 K
가열 속도	(0.01~200) K/min
온도 정밀도	0.02 K

DSC는 유무기 화합물 및 고분자 등에 적용할 수 있으며, 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 또한 측정 가능한 시료의 양은 100㎕ 이하로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.

나) 평가방법

DSC의 시료 용기는 알루미늄 재질의 standard pan(40㎕)을 사용하였으며 시료를 넣은 후, 핀홀(pinhole)이 있는 리드를 사용하여 내부 압력과 외부 압력을 평형화시킨 개방형 조건을 사용하였다. 시료량은 (1~2) mg, 1, 2, 5, 10 ℃/min의

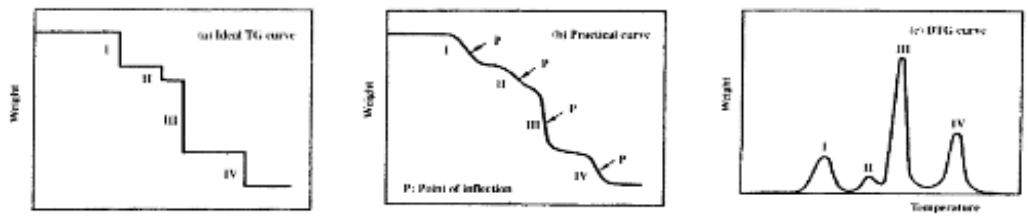
승온 속도로 (30~600) ℃의 온도 범위, 공기 분위기에서 평가하였다.

시료가 반응성이 큰 경우 시료의 용기를 담는 pan의 선택이 매우 중요하며 밀폐형(통상적인 개방형이 아닌) pan의 경우 자가촉매 효과나 시료 내 증발 또는 분해물질에 의한 가압 효과를 유발할 수 있으며, 개방된 pan의 경우 물질의 증발 등으로 인해 열손실 등을 유발하여 실제 반응열보다 작게 나올 수 있다.

(3) 열중량분석기(TGA)

열중량분석기(TGA, Thermo Gravimetric Analysis)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때의 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 시료의 질량변화는 증발(vaporization)이나 가스를 생성하는 화학반응(Chemical reaction) 등에 의해 발생하게 되며, microbalance에 의해 연속적으로 측정된다. TGA에 의한 질량-온도 곡선을 이용해 온도변화에 따른 질소, 산소, 공기 등의 분위기하에서 분해 거동을 관찰할 수 있으며, 시료의 열안정성 및 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성 비율 등을 알 수 있다.

열중량분석법은 [그림 Ⅳ-15]와 같이 시료를 가열하면서 온도변화에 대한 시료의 질량 변화를 x축과 y축에 plot함으로써 얻어진다. 화학반응은 온도의존 속도과정(temperature-dependent rate process)이기 때문에 질량 변화는 일정한 한 온도에서만 일어나지 않고 한 범위에 걸쳐서 일어난다. [그림 Ⅳ-15]의 (a)와 같이 단계가 분명하게 분리할 수 있는 경우 단계의 수, 반응 온도 범위, 중량감소율을 직접 얻을 수 있지만 실제로는 (b)와 같이 곡선의 형태로 나타난다. 중량감소가 최대가 되는 속도는 곡선의 변곡점에서 나타나지만 반응이 여러개가 중첩되는 경우 (c)와 같이 시차열중량분석(DTG, Derivative thermogravimetry)를 이용하게 된다. 시차열중량분석은 열중량분석 곡선을 미분한 값으로 DTG곡선은 분해 반응 각 단계의 피크들로 이루어진다. 따라서 중량감소 최대속도를 나타내는 TG에서의 변곡점의 온도는 DTG 피크의 최대치에 해당하며, 면적은 각 단계의 중량감소율을 의미한다(형경우, 2002).



[그림 Ⅳ-15] TGA 질량변화 측정

[출처: 형경우. 열분석과 반응속도측정. Ceramist. 5(2), 24-29, 2002.]

가) 평가장비

열중량분석기는 스위스의 METTLER TOLEDO에서 제작한 시험장비(모델명 TGA/DSC3+)로 [그림 Ⅳ-16]에 나타내었다. TGA는 Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 circulator로 구성되어 있고 사양은 〈표 Ⅳ-18〉과 같다.

(a) 열중량분석기(TGA)

(b) alumina crucible

(c) TGA/SDTA 센서

[그림 Ⅳ-16] TGA 장비

〈표 Ⅳ-18〉 TGA 사양

항목	사양
온도 범위	(실온~1,100) ℃
온도 정밀도	±0.25K
저울 측정 범위	≤1g
Balance resolution	0.1㎍
Calorimetric resolution	0.5mW
Sample volume	100㎕

TGA는 산소가 결합하는 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같은 온도 증가에 따른 질량 변화가 일어나는 물질에 적용할 수 있으며 시료 준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 측정가능한 시료의 최대량은 100 ㎕로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정 결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.

나) 평가방법

시료물질의 양을 약 (5~6) mg을 분취하여 alumina(Aluminum oxide) 재질의 open pan에 시료를 담아 저울에 올려놓은 후, 공기 및 질소 분위기(유량 50m/min)에서 10 ℃/min의 승온 속도로 (30~800) ℃의 온도 범위에서 측정하였다.

4) 평가결과

(1) 인화점 시험결과

폐식용유 5종을 대상으로 클리브랜드 개방컵 시험방법에 따라 시험을 진행하였다. 각 시료에 대하여 각각 3회 반복하여 시험하였으며, 평균값에 온도와 압력을 보정하였다〈표 Ⅳ-19〉. 일반적으로 시판되고 있는 식용유의 인화점은 (300~330) ℃ 범위이며, 본 연구의 폐식용유 인화점 결과는 (296~308) ℃로써 폐식용유 시료의

원재료를 확인할 수 없어 상대적인 비교할 수는 없으나 가열 등의 조리 과정을 거치면서 산화 및 가수분해 과정을 거쳤음에도 크게 감소하는 경향은 보이지 않았으며 모두 250 ℃ 이상으로 위험물관리법상 동식물유 기준에 해당하지 않았다.

〈표 Ⅳ-19〉 폐식용유 인화점 시험결과

시료명	인화점(3회 평균)	실험실 온도	실험실 압력
UCO A*	300 ℃	22 ℃	101.9 kPa
UCO B*	304 ℃	22 ℃	101.6 kPa
UCO C	308 ℃	24 ℃	100.6 kPa
UCO D	304 ℃	22 ℃	101.4 kPa
UCO E*	296 ℃	22 ℃	101.2 kPa

* 정제(이물질 및 수분제거) 완료한 시료임

(2) DSC 시험결과

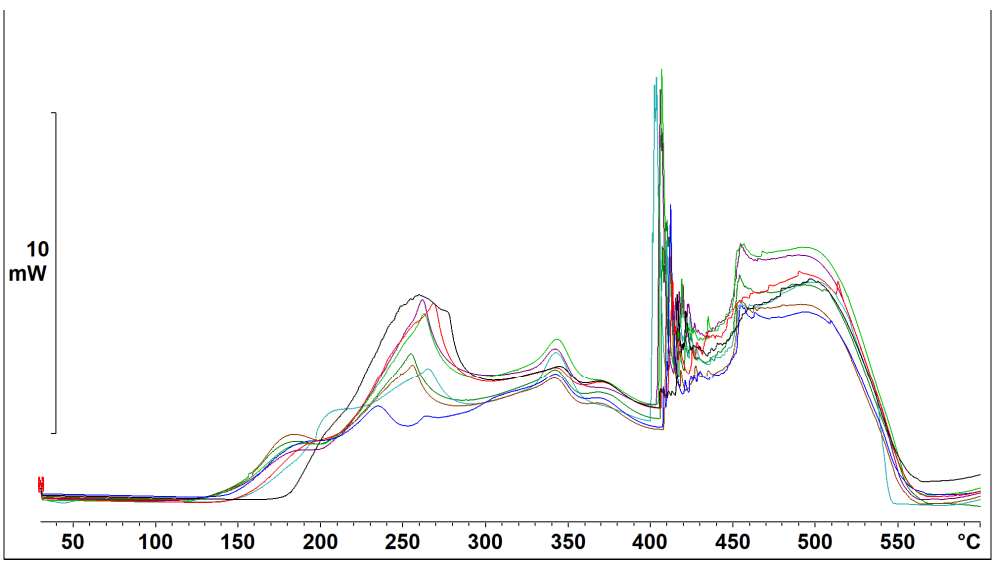
폐식용유 5종, 식용유 3종을 대상으로 공기 분위기하에서 (30~600) ℃ 범위에서 5 ℃/min의 속도로 측정한 결과를 [그림 Ⅳ-17]과 〈표 Ⅳ-20〉에 정리하였다.

폐식용유의 경우, 300 ℃ 이하에서 2개의 봉우리를 가지며, 첫 번째는 피크는 저온산화 단계, 두 번째 피크는 열분해 단계로 볼 수 있으며, 이후 연소 및 연소 후 단계로 구분할 수 있다. 폐식용유가 산화되기 시작하는 발열개시온도는 (100~116) ℃ 사이였으며 이는 5 ℃/min의 속도로 측정한 결과로써 DSC 시험 과정에서 발열이 개시되는 동안 열손실이 상당하기 때문에 사업장에서 대량 저장하거나 반응기에서는 열손실이 적어 발열개시온도는 더 낮아질 수 있다.

개시온도는 화학반응이 측정가능한 속도로 발생하는 가장 낮은 온도의 개념이지만 더 낮은 온도에서도 0이 아닌 반응속도가 있을 수 있다. 개시온도는 측정장비의 감도, 샘플 크기, 단열 정도, 시간-온도 이력, 반응 속도론적 특성, 특히 활성화에너지에 크게 좌우되기 때문에 실제 공정에 적용할 때는 주의해야 한다.

〈표 Ⅳ-20〉 시료별 DSC 결과 요약

시료명	발열개시온도 [℃]	외삽발열개시온도 [℃]	1차 발열최대온도 [℃]	2차 발열최대온도 [℃]
UCO A	109	141	190	263
UCO B	101	142	193	261
UCO C	116	145	184	256
UCO D	115	140	185	255
UCO E	106	141	194	265
UCO F	100	119	185	245
Canola	121	155	-	268
Olive	156	180	-	260
Soybean	124	149	-	235



[그림 Ⅳ-17] 폐식용유 및 식용유의 DSC 곡선

폐식용유와 산화 안정성을 비교하고자 가열 처리되지 않은(요리에 사용되지 않은) 식용유 3종 카놀라유, 대두유, 엑스트라버진 올리브유에 대한 열분석 결과,

발열개시온도는 각각 121 ℃, 156 ℃, 124 ℃로써 폐식용유(100~116) ℃보다 다소 높은 것으로 확인되었다. 첫 번째 봉우리 피크는 저온산화 단계로서 자유지방산의 산화로 인한 것으로 추정되며, 엑스트라 버진 올리브유의 경우 첫 번째 단계가 거의 관찰되지 않고 바로 열분해로 이어지는 것으로 추정되며 이는 엑스트라버진 올리브유는 다른 식용유에 비해 산가가 낮고, 항산화제가 포함되어 있어 높은 산화 안정성을 가지고 있기 때문인 것으로 보인다.

가) 활성화에너지 계산

폐식용유 5종의 발열 곡선의 경향이 유사하기 때문에 이중 UCO D를 대상으로 DSC를 이용하여 4개의 승온 속도에서 실험하여 활성화에너지를 계산하였다. 일반적으로 속도론적 분석은 model-free와 model- fitting 방법을 사용하게 되는데 본 연구에서는 비등온 조건에서의 동역학 분석법으로 model-free 해석방법인 Kissinger method를 이용하였다. model-free 방법은 반응 메커니즘이 미지인 상태에서 여러 가열 속도에서의 DSC 결과로부터 전환율별 활성화에너지를 계산할 수 있다.

일반적으로 고체의 화학반응 시 전환율의 속도식은 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

여기서 반응속도상수 $k(T)$는 온도에 대한 의존성을 표현한 Arrhenius 식으로 표현할 수 있으며, t는 시간, α는 전환율, T는 절대온도[K], A는 빈도인자[s^{-1}], E_a는 활성화에너지[kJ/mol], R은 기체상수[8.314 $J/mol \cdot K$], $f(\alpha)$는 반응모델을 나타낸다. 가열 속도는 식 (2)와 같이 정의할 수 있다.

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

여기서 β는 가열 속도이고, dT/dt는 시간에 따른 온도변화를 나타낸다. 식 (1), (2)를 정리하면 식 (3)으로 도출할 수 있으며, 식 (3)은 동역학 파라미터를 결정하는 데 사용되는 가장 기본적인 식이 된다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \tag{3}$$

Kissinger method는 DSC 곡선에서 가열 속도에 따른 발열최대온도(T_m)의 변화를 이용하여 활성화에너지를 결정하는 방법으로 Kissinger는 "화학반응에서 반응속도가 최대일 때의 온도는 열분석 곡선에서의 최대 변곡점의 온도(maximum deflection temperature, T_m)와 같다"는 것을 여러 가정을 통해 증명하였다. 식 (3)에서 $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$을 대입하고, 최대 전환 속도에서의 온도 $T = T_m$에서 $d^2\alpha/dt^2 = 0$이므로 식 (3)을 미분하여 정리하면 식 (4)와 같다.

$$\frac{E_a \beta}{RT_m^2 n(1-\alpha)^{n-1}} = A exp\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right) \tag{4}$$

분해반응의 차수를 1(n=1)로 가정한 후, 양변에 자연로그를 취한 후 정리하면 식 (5)로 표현할 수 있다.

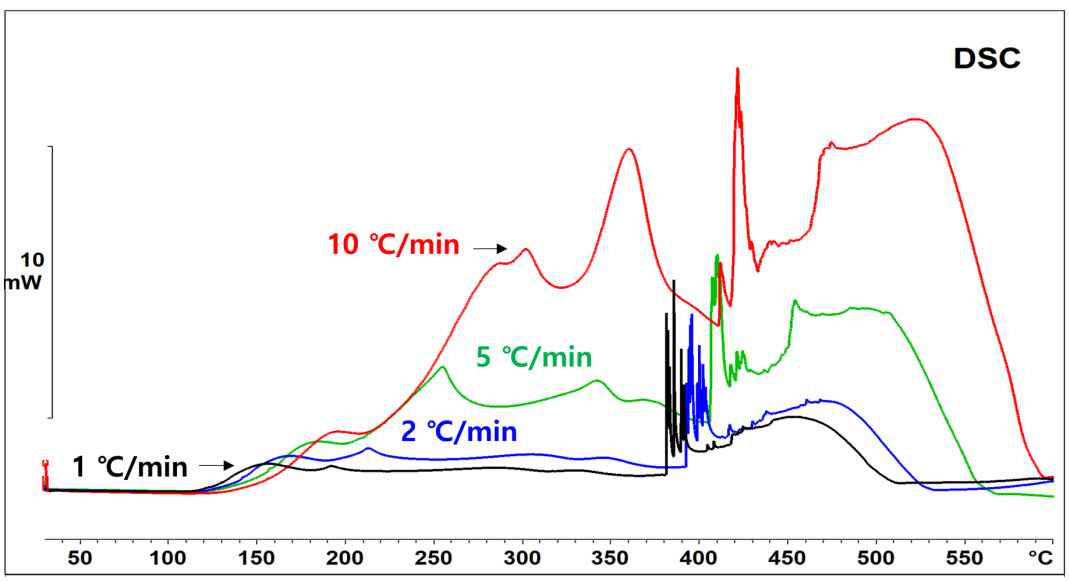
$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_m}\right) + \ln\left(\frac{RA}{E_a}\right) \tag{5}$$

식 (5)는 Kissinger equation으로 활성화에너지와 선형 상관계수(r)값은 $\ln(\beta/T_m^2)$과 $1/T$의 관계를 도식화하여 직선의 기울기로부터 계산할 수 있다.

화학반응에 대한 속도론적 해석을 위해서는 최소 3개 이상의 다른 가열 속도에서 측정한 결과가 필요하며, 본 연구에서는 DSC를 이용한 4개의 승온속도 조건에서 분석하였다. 그 결과는 [그림 Ⅳ-18]과 같고 승온 속도에 따른 분해 온도 변화를

나타낸다. 가열 속도가 증가할수록 발열반응의 시작점 및 종료점, 최대온도(T_m)가 고온 축으로 이동하며 높아지는 경향을 보이는데 이는 가열 속도가 높아질수록 시료에 열이 가해지는 시간이 짧아지면서 시료 내부까지 필요한 열이 충분히 전달되지 않아 시료의 반응온도 영역도 높아지는 것으로 볼 수 있다.

[그림 Ⅳ-18]의 DSC 곡선에서 가장 높게 나타나는 온도를 T_m으로 사용하였으며, Kissinger method에 의한 각 가열 속도별 결과를 〈표 Ⅳ-21〉에 나타내었다.

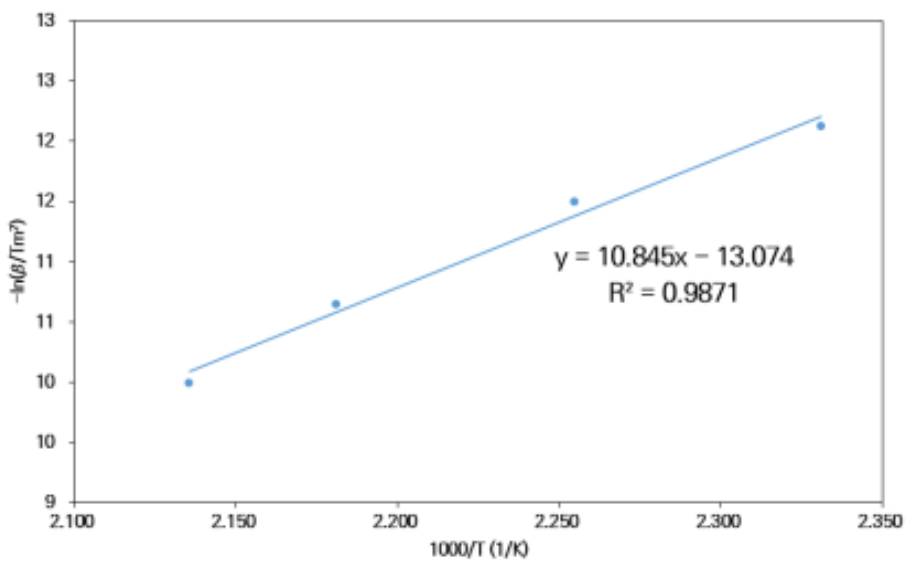


[그림 Ⅳ-18] UCO D의 승온속도별 DSC 곡선

〈표 Ⅳ-21〉 승온속도별 DSC 결과의 Kissinger 분석

Heating Rate β [℃/min]	T_m[K]	T_m^2[K]	$1/T_m \times 10^3$ [K^{-1}]	$-\ln(\beta/T_m^2)$	r^2	E_a [kJ/mol]
1	429.0	184015.3	2.331	12.123	0.9871	90.165
2	443.5	196692.3	2.255	11.496		
5	458.5	210176.4	2.181	10.646		
10	468.2	219220.6	2.136	9.995		

$-\ln(\beta/T_m^2)$와 $1/T_m$으로 plot하여 [그림 Ⅳ-19]와 같이 구한 결과, 양호한 직선성을 나타냄에 따라 이는 해당 온도 범위에서 분해반응의 메커니즘이 변하지 않음을 의미하며, Kissinger method에 의한 해석방법은 유효하다고 할 수 있다. CCTA의 활성화에너지는 직선의 기울기로부터 계산하여 90.17 kJ/mol의 결과값을 얻었다. 폐식용유의 저온산화 단계의 활성화에너지는 90.17 kJ/mol로써 유기과산화물(101~169 kJ/mol)의 활성화에너지와 비교하여 상당히 낮은 값임을 알 수 있으며 산화가 쉽게 일어남을 알 수 있다.



[그림 Ⅳ-19] UCO D의 Kissinger plot

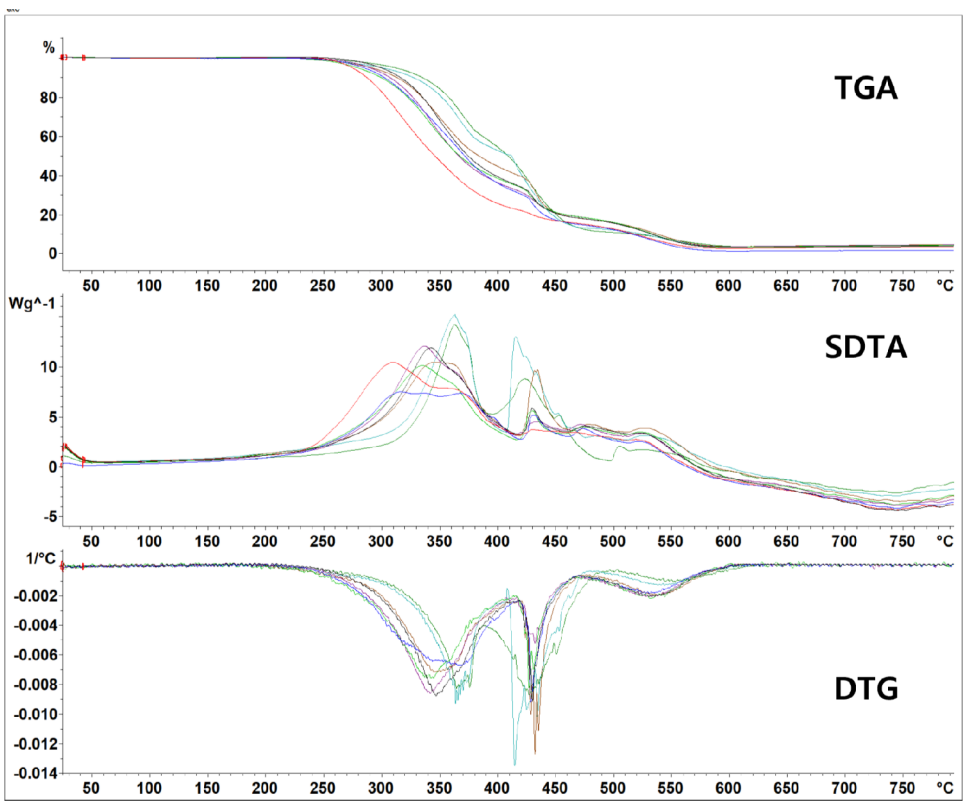
(3) TGA 시험결과

폐식용유 5종, 식용유 3종을 대상으로 공기 분위기하에서 (30~800) ℃ 범위에서 시험한 결과를 〈표 Ⅳ-22〉와 [그림 Ⅳ-20]에 나타내었다. TGA 곡선은 온도에 따른 질량 변화를 나타내며 DTG는 질량 변화 그래프를 1차 미분한 그래프로서 단계별 최저점은 분해가 가장 빠른 속도로 일어나는 온도이다. SDTA는 열유속 변화를 나타낸 그래프로 DSC와 유사한 경향을 보인다.

〈표 Ⅳ-22〉 시료별 TGA 결과 요약

	UCO A	UCO B	UCO C	UCO D	UCO E	UCO F	Canola	Olive	Soybean
Ti*[℃]	208	205	213	209	214	202	227	232	229
To**[℃]	308	299	298	307	328	292	298	271	313

* Ti : 질량감소가 시작되는 온도 / ** To : 온도와 질량감소율의 그래프에서 기울기가 급격히 증가한 부근에서 접선을 그어 기울기 0인 선과 만나는 점의 온도

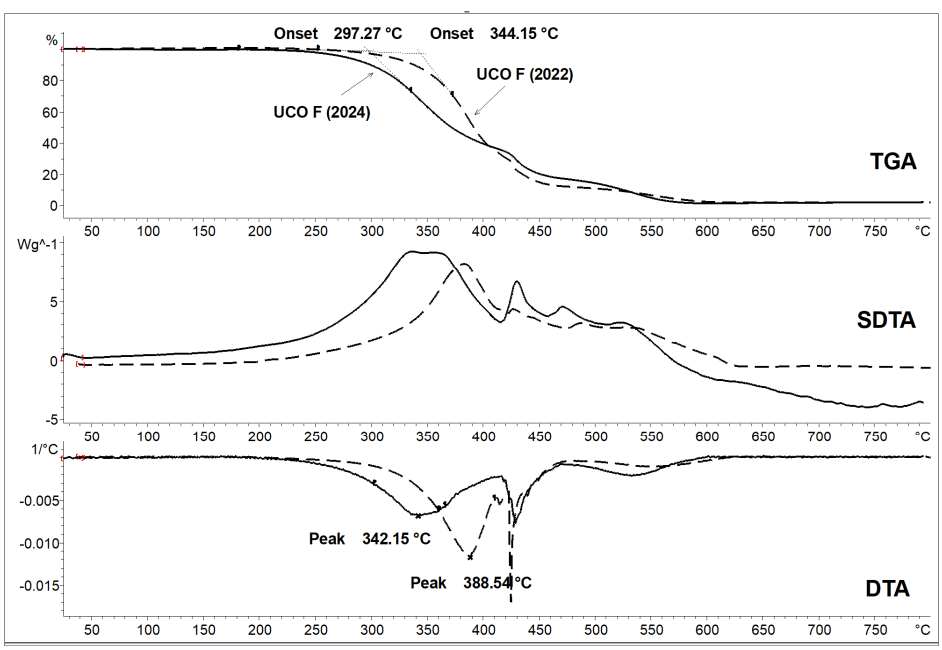


[그림 Ⅳ-20] 폐식용유 및 식용유의 TGA, SDTA, DTG 곡선

800 ℃까지 가열한 결과 잔류물은 남지 않았으며, 질량 변화가 시작되는 온도는 폐식용유는 (202~214) ℃이며, 식용유는 카놀라유 227 ℃, 올리브유 232 ℃, 대두유 229 ℃로 폐식용유가 더 낮은 경향을 보였다. 첫 번째 (200~380) ℃은 다가불포화 지방산의 분해이며, 산화 안정성을 결정하는 단계로 열분해가 시작되는 온도로 산화 안정성 순위를 결정할 수 있다. 이 단계에서 식용유의 열적 안정성은 인공 항산화제의

첨가 유무에 달라질 수 있다. 식용유의 산화 초기 단계는 불포화지방산의 이중결합이 산소와 반응하여 peroxide와 같은 산화 생성물을 형성한다. 이러한 거동은 샘플 초기 질량의 증가로 확인하게 된다. 두 번째 열분해 곡선 (380~480) ℃은 불포화지방산의 분해에 기인하며 이중결합이 깨지면서 트리글리세라이드 분자가 포화되며, 세 번째 (480~600) ℃은 포화지방산의 열분해이다.

[그림 Ⅳ-21]은 2022년 사고 발생 사업장에서 폭발한 탱크 내부에 남아 있던 폐식용유에 대해 사고조사 당시 분석한 결과와 2년 이상 지난 후 같은 조건으로 TGA를 측정한 결과를 비교하였다. 질량 감소가 시작되는 온도는 (200~206) ℃범위로 시작 온도는 거의 같지만 열중량분석(TGA) 곡선에서 발화온도로 추정할 수 있는 외삽온도(온도와 질량 감소율의 그래프에서 기울기가 급격히 증가한 부근에서 접선을 그어 기울기 0인 선과 만나는 점의 온도)는 2022년 344 ℃, 2024년 297 ℃이며, 분해가 가장 빠르게 일어나는 온도도 각각 389 ℃, 342 ℃로 분해 속도가 더 빨라졌으며, 가열하지 않고 상온에서 보관하더라도 산화로 인해 안정성이 매우 낮아진 것으로 추정할 수 있다.



[그림 Ⅳ-21] 사고 발생 사업장 폐식용유의 TGA 결과(2022년, 2024년 측정)

Ⅴ. 결론

Ⅴ. 결론

본 연구에서는 폐식용유의 발화 위험성을 파악하여 바이오디젤용 폐식용유를 취급하는 사업장의 화학사고 예방을 위한 안전관리 방안을 마련하고자 하였다. 이를 위해 관련 사업장의 폐식용유 취급 및 사용 실태를 파악하고, 폐식용유 관련 현행 법규 조사, 사고사례 분석, 폐식용유에 대한 시험을 통해 화재·폭발 및 열 안정성 특성을 확인하였다.

1. 폐식용유 관련 현황

1) 바이오연료로서의 전망

바이오디젤 공급 원료로써 폐식용유 시장은 사용 분야의 확대 추세, 식물성 유지에 비해 저렴한 비용 등에 힘입어 큰 성장세를 이어가면서 폐식용유를 수집, 가공 및 바이오연료를 생산하는 업체들도 늘어나고 있다. 국내의 경우 지속가능 항공유(SAF) 생산을 위한 법적 근거가 마련되면서 국내 정유사들은 기존 정유 공정에 SAF 설비를 투입하거나 공장을 짓는 등 사업을 본격화하고 있다.

2) 폐식용유 재활용업 현황

2022년 기준 국내 80개의 사업장이 폐식용유 재활용업으로 등록되어 폐식용유를 이용하여 중간 가공하거나 최종제품으로 제조하고 있다. 이 중 2개 업체를 제외 하고 모두 종업원 수 50인 미만이며, 이 중 40개 업체는 10인 미만이다. 80개 사업장 중 폐기물 재활용시설을 갖추고 중간재활용업과 최종재활용업을 함께 영업하는 종합재활용업이 69%를 차지했다.

3) 폐식용유 관련 법령

폐기물관리법상 폐식용유는 가정 및 음식점에서 배출되는 경우 생활폐기물로, 사업장폐기물에 해당될 경우(1일 평균 300 kg 이상 배출) 사업장일반폐기물로 분류된다. 폐식용유를 재활용하기 위해서는 폐기물관리법에 따라 종류별 재활용 가능 유형에 해당하는지 확인해야 하며, 환경부령으로 정하는 시설, 장비, 기술 능력의 기준을 갖추어 폐기물처리업으로 허가를 받아야 한다.

위험물관리법상 폐식용유는 '동식물유류'에 해당할 수 있으며, '동식물유'는 동물의 지육 등 또는 식물의 종자나 과육으로부터 추출한 것으로서 1기압에서 인화점이 섭씨 250도 미만인 것을 말한다.

4) 폐식용유 재활용 사업장 현황

폐식용유 재활용업으로 등록된 4개 사업장을 방문하여 인터뷰를 진행하였다. 식당, 사업장 등에서 수거한 폐식용유에 대해 불순물 여과, 수분 제거(약 40~50 ℃로 가열하여 층분리) 등의 정제 과정을 거친 후, 바이오디젤 제조공정으로 이송되고 있었으며, 품질관리를 위해 산가, 요오드가, 수분함량 분석 등을 실시하였다.

2. 폐식용유 관련 사고사례

2014년부터 2024년 5월까지 안전보건공단 통계 시스템을 참고하여 사고사례를 분석한 결과, 폐식용유 재활용업 사업장에서 발생한 재해 57건 중 재해자수 기준 상위 7개의 발생형태 유형은 넘어짐, 떨어짐, 직업 관련 질환, 이상 온도 노출·접촉 등의 순으로 나타났으며, 전체 사망자 3명 중 폭발파열에 의한 사망자는 2명으로 재해 특성상 다른 재해에 비해 인적 피해가 큰 편이다. 2006년과 2022년 폐식용유 저장탱크 상부에서 용접 작업 중 발생한 폭발 사고로 각각 3명, 1명이 사망한 사례가 대표적인 사고이다.

3. 폐식용유의 발화 특성

식용유의 발화 위험성에 대한 선행연구 조사 결과, 식용유는 보관 과정에서는 자동산화, 조리 과정에서는 열산화, 가수분해, 중합반응 등이 일어나 산패를 겪게 되며 이로 인해 2차 산화 생성물로 알데히드, 케톤, 알코올, 산, 탄화수소, 푸라논 및 락톤 등의 휘발성 화합물이 생성되는 것으로 확인되었다. 상온에서 공기 중의 산소와 반응하여 라디칼 반응이 일어나면서 과산화물을 생성하는 자동산화(auto-oxidation)을 겪을 가능성이 높으며, 이로 인해 자기발열(self-heating) 을 일으키며, 조건에 따라 자연발화로 이어질 수 있지만 자기 발열은 일반적으로 자연발화를 유발하기에는 충분하지 않으며, 고체이면서 걸레와 같은 다공성 있는 물질 위에서 가열되면서 산소와 접촉하는 경우 일어날 수 있다. 또한 폐식용유는 식용유의 종류와 사용 상태에 따라 인화점이 달라질 수 있으며 기름은 조리 중에 분해되고 불순물이 축적되면 인화점이 낮아져 새 기름에 비해 낮은 온도에서 발화될 수 있다. 폐식용유에는 트리글리세라이드에서 분해된 유리 지방산이나 이물질이 포함되어 있어, 공기 중 산소와 접촉하면서 매우 느린 속도로 산화될 수 있으며 이 과정에서 열이 축적되며 온도가 서서히 올라가는데, 주변에 환기가 잘되지 않거나 기름이 흡수된 천이나 종이 같은 재질이 있다면 열이 축적되어 온도가 높아질 수 있고, 축적된 열이 발화점에 도달하면 자연발화가 발생할 수 있다. 따라서 폐식용유는 열축적 방지를 위해 적절한 보관 및 취급이 필요하다.

폐식용유는 휘발성이 낮아 상온에서는 휘발성 물질의 농도가 폭발 한계에 이르기 어렵지만 높은 온도와 밀폐 환경에서의 위험성은 항상 존재하며, 이 때 휘발성 물질이 축적되면서 농도가 상승하면 폭발 한계 농도에 접근할 수 있다. 특히 폐식용유가 고온에서 다량으로 보관하는 경우나, 밀폐된 공간에서 장시간 보관하는 경우 가연성가스의 축적으로 폭발 위험이 증가할 수 있다.

폐식용유 5종에 대한 인화점 측정 결과, (296~308) ℃ 사이였다. 열분석 결과 폐식용유의 산화가 시작되는 발열개시온도는 (100~116) ℃이며, 사용하지 않은

신유 3종으로 카놀라유, 대두유, 엑스트라버진 올리브유는 각각 121 ℃, 156 ℃, 124 ℃로써 폐식용유보다 다소 높은 것으로 확인되었었다.

4. 폐식용유 취급시 안전관리 방안

1) 화기 작업 시 안전조치

폐식용유는 가연성물질로 화재폭발이 발생할 우려가 있는 장소에서는 불꽃 또는 아크가 발생할 수 있는 용접기나 핸드드릴 등의 사용을 금지해야 한다. 식용유는 일반 석유 화재와 달리 인화점과 발화점의 온도 차가 적어 인화하여 화재가 발생하면 유온이 상승하고 바로 발화점 이상이 되어 유면상의 화염을 제거하여도 유온이 발화점 이상이므로 재발화하는 특성이 있고, 연소속도가 크고 화염의 확산 위험성이 매우 높다. 또한 저장탱크에 폐식용유가 있는 상태에서 장기간 미사용 시 산패에 의한 가연성가스가 축적될 수 있어 화기 작업 전 탱크를 비우고 물로 세척하는 등의 안전조치를 한 후 작업을 실시해야 한다.

2) 폐식용유의 저장 용기 관리

폐기물관리법상 폐기물 재활용업의 경우, 폐기물 보관시설은 물이 스며들지 않는 바닥시설과 강우 시 빗물이 흘러들지 못하도록 지붕 또는 덮개를 갖춘 시설을 포함해야 한다. 폐식용유의 옥외 저장 시, 여름철 고온으로 인해 가열과 냉각이 반복됨에 따라 보관 용기 내 폐식용유 위의 공기와 용기 밖 대기 사이 공기가 교환되면서 마개 위에 빗물이 고여 있다가 용기 내로 들어가 유체의 수위가 상승하고, 더 많은 물이 축적되면 용기가 변형되면서 유출될 위험이 있다. 또한 직사광선을 피해 서늘한 곳에 보관하여 열 축적을 방지할 필요가 있다.

3) 폐기물 관리

폐식용유 또는 폐식용유 찌꺼기 등이 천 조각이나 휴지, 종이 등의 다공성 물질에 스며들어 산소와의 접촉 면적이 커져 열이 축적되면서 자연발화할 수 있으므로 일반 쓰레기통에 폐기해서는 안되며, 뚜껑이 있는 불연성 용기에 담아둔 후 처리하는 등 화재 예방을 위한 조치를 하여야 한다.

4) 성상변화 확인

사업장에서 폐식용유를 대량으로 취급하는 경우는 주로 바이오디젤용 원료로 사용하기 위한 경우가 대부분이며, 바이오디젤의 수율 및 품질관리를 위해 원료인 폐식용유에 대해 산가, 요오드가, 수분 측정 등을 통해 관리하고 있다. 바이오디젤 원료용으로 쓰기 위한 폐식용유의 품질기준은 법적으로 정해져 있지 않으며, 바이오디젤 제조업체에서 자체적인 기준으로 관리하고 있었다.

사업장 방문 결과, 폐식용유에 대한 MSDS는 수거 및 정제하는 사업장에서 제출한 MSDS를 받아 확인하고 있다고 하였으나 폐식용유 특성상 산패 정도, 수거 장소 등이 매번 달라질 수 있어 해당 물질에 대한 정확한 특성이 나와 있는 MSDS로 보기에는 한계가 있다. 식용유의 발연점, 인화점, 자연발화점은 산패가 진행될수록 낮아지게 되므로 장기간 보관하는 경우 산가 측정뿐만 아니라 인화점 측정을 통해 성상 변화를 확인할 필요가 있을 것으로 판단된다. 본 연구에서 폐식용유 5종에 대한 인화점은 모두 약 300 ℃로 측정되었으나 선행연구에서 폐식용유의 인화점이 250 ℃이하로 측정된 경우도 있기 때문에 폐식용유 또한 유류의 일종으로 주위 점화원에 의해 인화될 수 있는 위험성을 지니고 있어 위험물안전관리법 규제에 포함될 수 있다.

5. 연구의 한계

본 연구에서는 폐식용유의 성분 분석을 통한 발화 위험성 분석은 제외하였다. 지방산의 비율에 따른 식용유의 식별은 식품 분석에서 광범위하게 수행되고 있으며, 순수한 식용유를 분석하여 유형을 구분하게 된다. 폐식용유의 경우, 원재료인 식용유의 특성과 산소, 빛 등에 의한 분해, 열적 산화 등에 의해 존재하는 지방산의 구성성분과 양이 달라질 수 있어 원재료를 식별하기는 매우 어려울 것으로 판단된다. 따라서 식용유 종류별 산패에 따른 특성 변화를 폐식용유에 대한 특성으로 일반화하기에는 한계가 있으며, 추후 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다. 또한 폐식용유 재활용업 사업장 방문 시 채취한 시료의 경우, 납품업체를 통해 받은 폐식용유에 대해 산가, 요오드가 등에 대한 시험을 완료하여 허용기준 내에 있는 폐식용유만 저장하고 있었기 때문에 바이오디젤 제조가 아닌 수거하여 단순 정제만 하는 영세한 사업장의 폐식용유 관리 실태도 파악할 필요가 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

박지현,강유진. 바이오연료. KISTEP 브리프 09(KISTEP 생명기초사업센터). 2022.

고환욱, 김영숙, 김명길. 식용유지의 시간변화와 가열에 따른 지방산과 트랜스지방산의 영향평가. 경기도보건환경연구원. 2007.

산업통상자원부. 탄소중립 시대 에너지 신산업 육성을 위한 친환경 바이오연료 확대 방안. 2022.

송영호, 고상섬, 하동명, 정국삼. 식용 유류의 연소특성. 한국화재소방학회 2009 년도 춘계학술논문발표회 논문집. 460-466, 2009.

폐기물관리법. 시행령. 시행규칙.

형경우. 열분석과 반응속도측정. 세라미스트. 5(2), 24-29, 2002.

Alias N., I., Characterization of waste cooking oil for biodiesel production. Jurnal Kejuruteraan. 1(2), 79-83, 2018.

Azahar W. M., Bujang R. P., Jaya M. R., Hainin A., The potential of waste cooking oil as bio-asphalt for alternative binder-an overview. Jurnal Teknologi, 78(3), 111-116, 2016.

Aworanti O. A., Process parameter estimation of biodiesel production from waste fying oil using homogeneous catalyst. journal of food processing & technology. 1-10, 2019.

Ahmad A. H., Tarmizi A., comparison of the frying stability of standard

pam oliein and special quality palm olein, Journal of the American oil chemists' society. 85(3), 245-251, 2008.

BARPI, The manufacture of vegetable oils : a risky activity. 2018. http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr.

Ciuriuc A., Notingher P., Setnescu R., Dumitran L. M., Lifetime estimation of vegetable oil for transformers. 2014 ICHVE International conference.

DeHann J. D., Spontaneous ignition-part Ⅰ:What really happens. Fire and Arson Investigator. 46(3), 13-17, 1996.

Georgescu C., Cristea G., C., Solea C., L., Deleanu L., Flammability of some vegetal oils on hot surface. Revista de Chimie. 69(3), 668-673, 2018.

Gnanasekaran D., Chavidi V.P., Green fluids from vegetable oil: power plant. Vegetable oil based bio-lubricants and transformer fluids. 3-26, 2018.

Gunstone F., D., Rapeseed and canola oil:production, processing, properties and uses. CRC press. 2004.

Feo G., D., Ferrara C., Giordano L., Osseo S., assessment of three recycling pathways for waste cooking oil as feedstock in the production of biodiesel, biolubricant, and biosurfactant. Recycling. 8(4), 64, 2023.

Innocenzo G. CasellaMichela C., Quantitative analysis of acrolein in heated vegetable oils by liquid chromatography with pulsed

electrochemical detection. Journal of agricultural and food chemistry. 52(19), 5816-5821, 2004.

Joshi J., R., Bhanderi K., K., Patel J., V., waste cooking oil as a promising source for bio lubricants. Journal of the indian chemical society. 100, 100820, 2023.

Koseki H., Evaluation of the burning characteristics of vegetable oils in comparison with fuel and lubricating oils. Journal of fire science. 19, 31-44, 2021.

Riaz I., Jamil F., Al-Muhtaseb A., Akhter P., Sumeer S., A review on catalysts of biodisel(methyl esters) production. Catalysis Reviews. 66(4), 1084-1136, 2024.

Romina D., Selva S., Jorge E., Database for accidents and incidents in the biodiesel industry. Journal of loss prevention in the process industries. 29, 245-261, 2014.

Stauffer E., Review of the analysis of vegetable oil residues from fire debris samples:spontaneous ignition, vegetable oils, and the forensic approach. Journal of forensic sciences. 50(5), 1091-1100, 2006.

Stauffer E., Dole J., A., Newman R., Fire debris analysis. Academic press. 2008.

Tarmizi A., H., A., Ismail R., Kuntom A., Effect of frying on the palm oil quality attribute – A review. Journal of oil palm research. 28(2), 143-153, 2016.

Tarmizi A., H., A., Lin S., W., Quality assessment of palm products upon prolonged heat treatment. Journal of oleo science. 57(12), 637-647, 2008.

Qian G., Laboratory investigation of the spontaneous combustion characteristics and mechanisms of typical vegetable oils. Energy. 241, 122887, 2022.

Xu L.. Yu X., Li M., Chen J., Wang X., Monitoring oxidative stability and changes in key volatile compounds in edible oils during ambient storage through HS-SPME/GC-MS. International journal of food properties. 20(53), S2926-S2938, 2017.

Abstract

Ignition hazard of waste cooking oil

Objectives : We aimed to propose a safety management measures to prevent chemical accidents during the storage and handling of waste cooking oil used as a raw material for biodiesel production.

Method : We identified the actual situation of the business site, investigated related laws and regulations, analyzed accident cases, and evaluated the fire and explosion characteristics of used cooking oil.

Results : The waste cooking oil market is growing rapidly due to the expansion of application areas and lower costs compared to vegetable oil, and the number of companies collecting, processing, and producing biofuel from waste cooking oil is also increasing. In Korea, domestic oil refineries are starting their businesses in earnest by installing SAF facilities in existing oil refining processes or building factories.

As of 2022, 80 domestic businesses are registered as waste cooking oil recycling businesses and are using waste cooking oil for intermediate processing or manufacturing final products. Except for two of these businesses, all have less than 50 employees, and 40 of them have less than 10 employees. We visited four businesses registered as waste cooking oil recycling businesses and conducted interviews. Waste cooking oil collected from restaurants, businesses, etc. was transported to the biodiesel manufacturing process after undergoing a purification

process such as impurity filtration and moisture removal, and acid value, iodine value, and moisture content analysis were conducted for quality control. According to the Waste Management Act, waste cooking oil is classified as household waste if it is discharged from homes or restaurants, and as general waste from businesses if it is business waste. In order to recycle waste cooking oil, it must be checked whether it is a recyclable type according to the Waste Management Act, and a waste disposal business license must be obtained by meeting the standards for facilities, equipment, and technical capabilities stipulated by the Ministry of Environment Ordinance. According to the Hazardous Materials Management Act, waste cooking oil may be classified as 'animal or vegetable oil', and 'animal or vegetable oil' refers to those extracted from animal carcasses, etc. or plant seeds or pulp, and have a flash point of less than 250 degrees Celsius at 1 atm. According to an analysis using the Occupational Safety and Health Agency statistical system from 2014 to May 2024, among the 57 accidents that occurred at waste cooking oil recycling businesses, the top 7 types of accidents by number of casualties were falls, falls, occupational diseases, exposure to/contact with abnormal temperatures, and exposure to/contact with objects or environments at high/low temperatures. Of the 3 total deaths, 2 were due to explosions, which means that the human casualties are greater than other accidents due to the nature of the accidents. Representative accidents include explosions that occurred during welding work on the top of a waste cooking oil storage tank in 2006 and 2022, which killed 3 and 1 people, respectively. As a result of previous research on the ignition risk of cooking oil, it was confirmed that cooking oil undergoes auto-oxidation during the storage process,

and thermal oxidation, hydrolysis, and polymerization during the cooking process, resulting in the production of volatile compounds such as aldehydes, ketones, alcohols, acids, hydrocarbons, furanones, and lactones as secondary oxidation products.

It is highly likely that auto-oxidation will occur, which generates peroxides through radical reactions by reacting with oxygen in the air at room temperature, which causes self-heating and may lead to spontaneous combustion depending on the conditions. However, self-heating is generally not sufficient to cause spontaneous combustion, and can occur when it comes into contact with oxygen while being heated on a solid, porous material such as a rag. The flash point of used cooking oil may vary depending on the type and usage status of the cooking oil, and when the oil decomposes during cooking and impurities accumulate, the flash point is lowered, making it easier for it to ignite at a lower temperature than new oil.

The flash point measurement results for five types of waste cooking oil were between (296~308) ℃. The thermal analysis results showed that the exothermic initiation temperature at which waste cooking oil begins to oxidize was (100~116) ℃, and the three types of cooking oil (canola oil, soybean oil, and extra virgin olive oil) were 121 ℃, 156 ℃, and 124 ℃, respectively, which were confirmed to be slightly higher than waste cooking oil.

Conclusion : Waste cooking oil has low volatility, so it is difficult for the concentration of volatile substances to reach the explosive limit at room temperature. However, there is always a risk of explosion at high temperatures and in sealed environments. In cases of large quantities or long-term storage, volatile substances may accumulate and approach

the explosive limit. Therefore, it is believed that waste cooking oil recycling businesses will need to check for changes in properties through tests such as acid value and iodine value for quality control as well as flash point measurements. In addition, waste cooking oil is a flammable substance, so safety measures must be taken when using open flames. There is a risk of spontaneous combustion due to self-heating, so fire prevention measures must be taken due to waste such as pieces of cloth or tissues soaked in waste cooking oil. Storage facilities for waste cooking oil must be equipped with a roof or cover to prevent rainwater from flowing into the container and leaking out due to deformation of the container.

Key words : used cooking oil, vegetable oil, biodiesel, fire and explosion hazard

연구진

연 구 기 관 : **산업안전보건연구원**

연구책임자 : 최이락 (연구위원, 산업안전연구실)
연 구 위 원 : 서동현 (연구위원, 산업안전연구실)
연 구 원 : 이한희 (차장, 산업안전연구실)
연 구 원 : 김천동 (차장, 산업안전연구실)

연구기간

2024. 02. 1. ~ 2024. 11. 30.

본 연구보고서의 내용은 연구책임자의 개인적 견해이며,
우리 연구원의 공식견해와 다를 수도 있음을 알려드립니다.

산업안전보건연구원장

폐식용유의 발화 위험성

(2024-산업안전보건연구원-658)

발 행 일 : 2024년 11월 30일
발 행 인 : 산업안전보건연구원 원장 박승현
연구책임자 : 산업안전연구실 연구위원 최이락
발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
주 소 : (44429) 울산광역시 중구 종가로 400
전 화 : 042-869-0334
팩 스 : 042-863-9003
Homepage : http://oshri.kosha.or.kr
I S B N : 979-11-94453-25-3
공공안심글꼴 : 무료글꼴, 한국출판인회의, Kopub바탕체/돋움체