

## Gasoline과 연료첨가제(Cenox)의 자연발화에 관한 연구 A Study on the Spontaneous Ignition of Gasoline and Additive of Fuel

최재욱<sup>†</sup> · 목연수 · 최일곤\* · 전세호\*\* · 임우섭\*\*\* · 민철웅\*\*\*

Jae-Wook Choi<sup>†</sup> · Yun-Soo Mok · Il-Gon Choi\* · Se-Ho Jeon\*\* ·  
Woo-Sub Lim\*\*\* · Chul-Woong Min\*\*\*

부경대학교 안전공학부, \*동광화학(주), \*\*한국쓰리엠(주), \*\*\*부경대학교 안전공학과 대학원  
(2005. 7. 29. 접수/2006. 1. 5. 채택)

### 요 약

가연성 물질의 자연발화는 화재예방을 위한 중요한 인자가 된다. Gasoline과 Cenox의 최저발화온도는 시료량 100  $\mu$ l씩 각각 340.5°C, 368.5°C를 구하였다. 또한 순간발화온도는 발화되는 시간이 1.0 sec가 되는 온도인 416°C, 427°C를 구하였다. 혼합물질에 대한 시료량과 최저발화온도는 Cenox 60 v/v% 이하 첨가시 최저발화온도의 변화는 적게 나타났으나, 80 v/v% 이상에서는 높게 나타났다. 따라서 가솔린 엔진의 연료로 사용시 Gasoline과 Cenox의 혼합비가 대단히 중요한 인자가 될 것으로 사료된다.

### ABSTRACT

The spontaneous ignition of a flammable matter is a crucial factor for the prevention of a fire. The minimum ignition temperatures of Gasoline and Cenox in 1000  $\mu$ l of a sample were determined to be 340.5°C and 368.5°C respectively. In addition when the time taken for ignition was 1.0 sec, the instantaneous ignition temperatures were 416°C and 427°C respectively. Moreover, the changes in the minimum ignition temperature were small when less than 60 v/v% of Cenox was added, but the changes were great when 80 v/v% or more was added. Therefore, it is hypothesized that, when used as a fuel in the Gasoline engine, the ratio of the mixture of Cenox and Gasoline will be a very important factor.

**Keywords** : Spontaneous ignition, Flammable, Minimum ignition temperatures, Instantaneous ignition temperatures

### 1. 서 론

우리나라에서 사용되는 석유는 수입에 의존하고 있으며, 가솔린은 원유의 증류과정을 통하여 얻어지고 있다. 특히 자동차의 연료로 사용되는 가솔린은 낮은 인화점을 가지고 있어 화재 및 폭발의 위험성이 매우 큰 가연성 액체이다.<sup>1)</sup>

최근 고유가의 시대에 접어들면서 자동차연료의 유사제품을 불법 또는 변형하여 제조 판매하고 있는 실정이다. 이 중 Cenox는 성분이 알코올 10%, 톨루엔 10%, 기타 방향족화합물 20%와 비방향족화합물로 구성되어 있고 2001년 연료첨가제로 시판되었다. 이 물

질은 약간의 첨가물을 제외하면 Gasoline의 성분과 비슷하여, 이를 혼합해 사용하여 연료의 비용을 줄이기 위한 목적으로 사용되어 졌다. 하지만 이렇게 시중에 유통된 Cenox는 그 가격이 Gasoline보다 싸다는 이유로 연료첨가제가 아닌 자동차연료로 사용되면서 부터 유사 휘발유 논란이 빚어졌으며, 특히 2003년에는 법적인 문제를 야기시키는 등 사회의 이슈가 되기도 한 물질이다.<sup>2)</sup> 또한 현재까지도 비밀리에 유통되고 있는 유사 휘발유의 불법제조과정에서 화재, 폭발로 인하여 인명 및 재산상의 손실을 가져오는 사고가 빈번하게 발생되고 있으며, 제조나 사용이 금지된 Cenox라는 물질 자체의 위험특성과 Gasoline과의 혼합상태에서의 위험성을 파악하지 않고 무분별하게 사용됨으로서 항상 화재·폭발의 위험성에 노출되어 있는 실정이다. 특히

<sup>†</sup>E-mail: jwchoi@empal.com

화재 및 폭발의 위험성을 평가하기 위한 주요 특성중 하나인 자연발화(自然發火)는 외부에서 착화원을 주지 않아도 물질이 공기 중 상온에서 자연적으로 발화하여 내부에 축적되어 점차 발화점에 도달함으로써 연소를 일으키게 되는 현상이다.

우리나라에서 발생한 자연발화에 의한 화재사고는 인천직할시 소재 위험물 보세창고에서의 자연발화에 의한 사고와 부산 S화학의 발포제 Dinitroso Penta Teramine의 화재사고에 대한 보고가 있다.<sup>3)</sup> 외국에서 액체의 자연발화에 관한 연구로는 Welzel 등<sup>4)</sup>은 작은 복사열표면에 의한 가연성물질에 대한 발화현상을 고찰하였으며, 柳生<sup>5)</sup>이 발화의 위험성을 나타내는 특성치들을 연구하였다.

따라서 본 연구는 Gasoline, Cenox 및 그 혼합 비율에 따른 자연발화 특성을 연구함으로써 화재에 관련된 기초적인 특성과 자동차 연료로 사용시 위험성을 파악하여 이를 예방하는 기초자료로 활용하고자 한다.

## 2. 이 론

발화현상은 기본적으로 미연소 상태에서 연소라고 하는 일종의 정상상태로 전이하는 과도현상이다.<sup>6,9)</sup> 따라서 발화는 항상 비정상적인 문제이며, 이와 같은 전이가 일어나기 위해서는 물질과 에너지에 관한 특정조건이 만족되어야 한다. 보통 이들을 발화의 한계조건이라고 부르고, 물질조건으로서는 연소한계, 에너지조건으로서는 발화온도와 발화에너지가 유용한 지표로서 사용되고 있다. 자연발화는 화학반응에 의한 발열속도

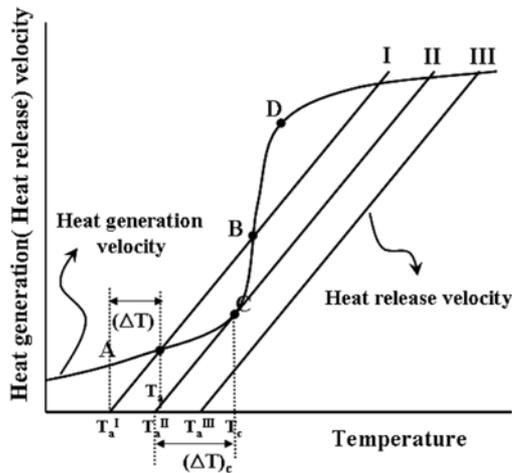


Fig. 1. Relation between heat generation and heat release in autoignition.

와 계 외로의 방열속도에 의해서 발생하게 되므로 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다.

열발화 이론은 발열반응에 의해서 생성된 열과 반응 영역에서 전도, 대류 및 복사에 의해 방산되는 열에 대한 평형의 문제를 취급하는 이론으로 식 (1)과 같이 에너지방정식으로 나타낼 수 있다.

$$C_p \rho V (dT/dt) = QVC_0^n k_0 \exp(-E/RT) - \alpha S(T - T_a) \quad (1)$$

Fig. 1에서 발화가 일어나는 한계는 곡선과 직선이 만나는 경우가 되며, 이때 내부온도는  $(\Delta T)_c = T_c - T_a^{II}$  만큼 상승하여 멈춘다. 결국 정상상태가 얻어지는 최대치로 식 (1)의 정상방정식에서 접선의 조건을 사용하면 식 (2), (3)과 같이 된다.

$$[QVC_0^n k_0 \exp(-E/RT)]_c = [\alpha S(T - T_a)]_c \quad (2)$$

$$\left[ \frac{d\{QVC_0^n k_0 \exp(-E/RT)\}}{dT} \right]_c = \left[ \frac{d\{\alpha S(T - T_a)\}}{dT} \right]_c \quad (3)$$

접선조건의 결과는 식 (4)가 얻어지고, 그 근은 식 (5)와 같다.

$$T_c^2 - (E/R)T_c + (E/R)T_a = 0 \quad (4)$$

$$T_c = \frac{(E/2R)(1 \pm (1 - 4RT_a/E)^{1/2})}{\approx T_a + RT_a^2/E} \quad (5)$$

그러므로 발화가 일어나지 않는 최대의 온도상승  $(\Delta T)_c$ 는 식 (6)으로 나타낼 수 있다.

$$(\Delta T)_c \equiv T_c - T_a \approx (RT_a/E) \quad (6)$$

## 3. 실험장치 및 실험방법

### 3.1 실험시료

본 실험에서 사용된 Gasoline은 (주)S에서 생산되는 것을 사용하였으며, 연료첨가제는 (주)P에서 생산되는 Cenox라는 제품을 사용하였다. 또한 Gasoline과 Cenox의 두 물질을 20 Vol%, 40 Vol%, 60 Vol% 및 80 Vol%의 비율로 혼합한 시료 6종을 사용하였다.

### 3.2 실험장치

본 연구에서 사용한 실험 장치는 자연발화온도 측정

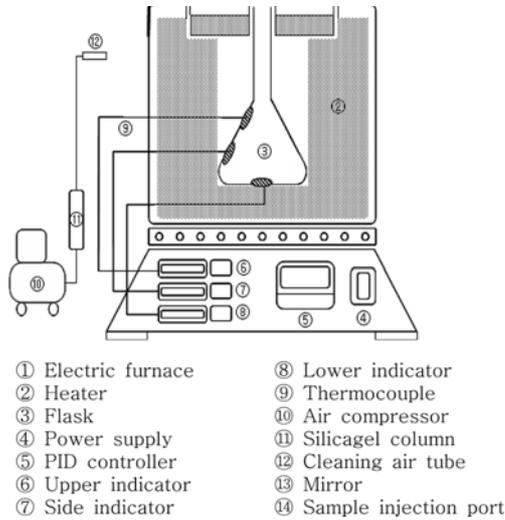


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for spontaneous ignition measurement.

장치로 가장 많이 사용되고 있는 ASTM E659-78식의 장치<sup>10)</sup>로서 액체석유제품의 발화온도를 측정하는 방법으로 규격화되어 있는 방법이다. 이것은 일정온도로 가열한 용기 내에 시료를 떨어뜨려 발화온도를 측정하며, 그 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.

액체의 자연발화를 측정하기 위하여 전기로 내에 250 ml의 파이렉스제 삼각플라스크를 넣고 고정시켜 측정용기로 사용하였으며, 0.3 mm의 Chromel-Alumel 열전대를 플라스크의 상부, 하부 및 측부에 밀착시켜 사용하였다. 이 외에 발화의 유무를 관찰하기 위해 반사경을 용기 상부에 설치하였으며, 측정용기 내의 증기를 치환하기 위하여 공기압축기를 사용하였다. 시료량의 채취는 미국 Hamilton계로서 250  $\mu$ l의 마이크로실린저를 사용하였으며, 발화지연시간의 측정은 정도 1/100초인 Kappa제 정밀 초시계를 사용하였다.

### 3.3 실험방법

자연발화의 시험은 ASTM E659-78의 시험법으로서 파이렉스제 시험용기의 상부, 하부 및 측부에 열전대를 밀착시키고, 온도제어장치로 측정 온도를 미리 설정하고 AC 220V의 전원을 공급한다. 발화측정장치 내의 온도가 측정온도에 도달하게 되면 마이크로 실린저로 시료를 채취하여 플라스크의 상부에서 수직으로 일시에 주입함과 동시에 스톱워치를 눌러 발화할 때까지의 발화지연시간을 측정한다. 발화의 유무는 플라스크 내에서 발화하는 화염을 반사경에 의해 육안으로 관찰하여 판정한다.

여러 가지 유기용제의 자연발화는 1분 이내에서 발화온도를 나타내고 있으므로 만약 1분이 경과하여도 발화하지 않는 경우에는 발화하지 않는 것으로 간주하고, 플라스크 내에 압축공기를 보내어 잔류성분을 제거한 후 1회의 측정을 마친다.

다음 측정 준비로서 발화의 유무에 관계없이 플라스크 내의 오염가스를 신선한 공기로 치환하기 위하여 공기 압축기로서 충분히 치환시킨다. 만일 발화가 되었을 경우에는 동일한 시료량으로써 온도를 낮추면서 발화하지 않는다고 판단되는 온도까지 이 조작을 반복하여 한계온도를 구한다. 또한 시료량을 변화시켜서 동일한 실험조작으로 최저발화한계온도를 구하고, 또한 최저발화한계온도를 구한 시료량으로 부터 온도를 상승시켜 발화될 때까지의 지연되는 측정시간이 1초가 되는 온도를 측정하여 그 물질의 순간발화온도를 구하였다.<sup>5)</sup>

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 발화한계온도측정

어떤 물질이 자연발화하여 화재가 발생하는 온도를 구하는 것은 대단히 어렵지만, 임의의 온도에서 실험을 행하여 발화의 유무를 확인한 후, 발화가 되면 온도를 낮추고, 발화가 되지 않으면 온도를 상승시켜 발화되는 온도와 발화되지 않은 경계온도를 구할 수 있다. Gasoline, Cenox 및 두 혼합물질의 최저발화온도를 구하기 위해 시료의 량을 10  $\mu$ l에서 250  $\mu$ l까지의 범위에서 행하였으며, 간격을 변화시켜 각각의 시료량에 대하여 온도를 변화시켜 발화한계온도를 구하였다. 이와 같이 시료량과 발화한계온도의 관계를 그림으로 도시하면 발화영역과 비발화영역으로 구분되는 발화한계온도 곡선을 얻을 수 있으며, 발화영역 내에서 최저의 한계온도가 그 시료의 최저발화온도이다. 이러한 최저발화온도는 시료량, 시료의 성분비, 발화지연시간의 수치로써 나타낸다. 또한 동일한 온도에 있어서도 시료량에 따라 발화지연시간이 다른 경우가 많으므로 온도와 발화지연시간과의 관계를 일률적으로 정의한다는 것은 곤란하지만 자연발화에 대한 위험성을 파악할 수 있는 중요한 자료로 위험물질의 안전성 평가에 응용할 수 있다.

Fig. 3은 Gasoline의 최저자연발화온도를 결정하기 위해 시료량을 10  $\mu$ l~250  $\mu$ l의 범위에서 시료량에 대한 온도를 변화시켜 발화한계온도의 곡선을 구하였다.

시료량 10  $\mu$ l에서 100  $\mu$ l까지 시료량이 증가함에 따라 발화온도가 478°C에서 340°C까지 급격하게 낮아졌으나, 100  $\mu$ l 이상에서는 다시 급격히 증가하다가 150  $\mu$ l

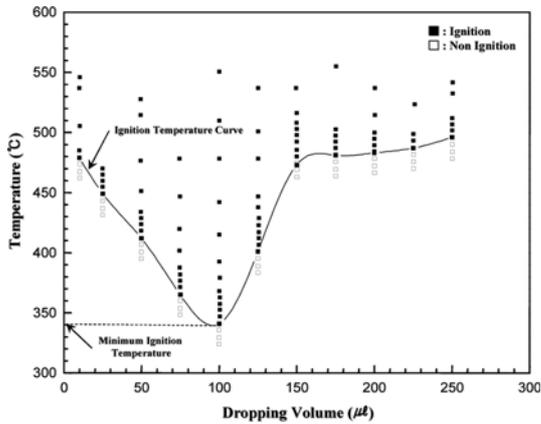


Fig. 3. Relation between ignition temperature and dropping volume for gasoline.

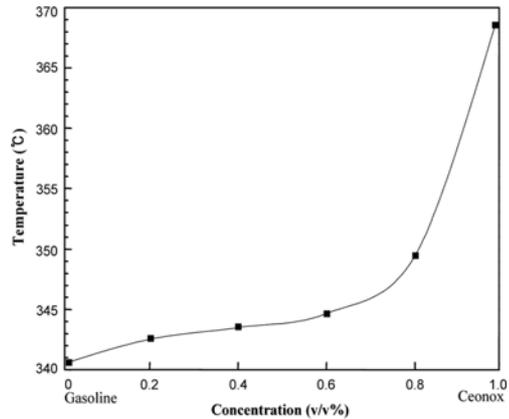


Fig. 5. Relation between ignition temperature and concentration of mixture with gasoline and cenox.

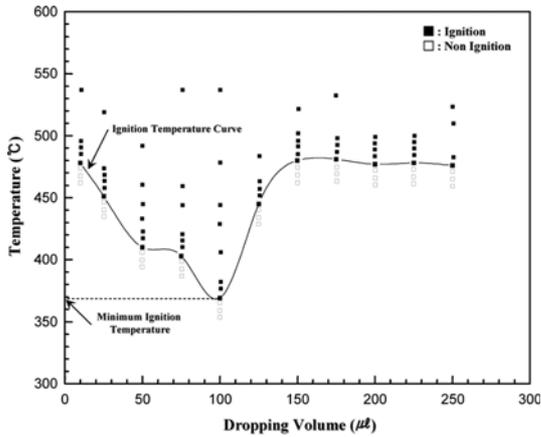


Fig. 4. Relation between ignition temperature and dropping volume for cenox.

이상에서는 완만한 곡선을 보였다. 이는 시료량이 적거나 많을 경우에는 계 내의 필요한 한계조성농도가 맞지 않아 발화한계온도가 증가하고, 100  $\mu\text{l}$  부근에서는 시료와 산소의 농도조성이 양호하기 때문에 발화한계온도가 낮게 나타나는 것으로 사료된다. 물질안전보건 자료에 의하면 Gasoline의 자연발화온도는 280~450°C로서 제조회사와 물성에 따라서 차이가 크다. 따라서 본 연구에 사용된 (주)S에서 생산된 Gasoline은 발화한계곡선으로부터 구한 최저발화온도 340.5°C를 구하였다.

Fig. 4는 Cenox를 시료로 하여 시료량을 동일한 범위내에서 전기로 내의 온도를 변화시켜 각 시료량에 따른 발화온도를 측정하였다. 결과, Cenox도 Gasoline과 유사하게 시료량의 변화에 대한 최저발화온도의 변화가 U곡선상태를 나타내었으며, 100  $\mu\text{l}$ 에서 368.5°C

의 자연발화온도를 구하였다. 따라서 Cenox는 Gasline보다 28°C의 높은 자연발화온도를 나타내었으며, 가솔린 엔진에 사용시 발화에 대한 참고가 요망되는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 Gasline과 Cenox의 혼합물질에 대하여 Fig. 3과 동일하게 실험을 행하여 최저발화온도를 구하여 Gasoline(0.8) + Cenox(0.2)에서 Gasoline(0.2) + Cenox(0.8)까지의 비율에 대한 자연발화의 특성을 나타낸 것으로서 100  $\mu\text{l}$ 에서 각각 342.5°C, 343.5°C, 344.5°C 및 349.5°C의 최저발화한계온도를 구하였다.

따라서 Gasline에 Cenox를 첨가했을 경우 최저발화온도는 2~9°C 정도 증가하였으며, 가솔린은 Cenox의 자연발화온도 보다 훨씬 낮은 28°C를 나타내었다. 여기서 가솔린에 Cenox를 60 v/v% 첨가하여도 최저발화온도가 낮게 나타나는 것은 시료중에 포함된 가솔린의 증기가 먼저 생성되어 가솔린의 발화온도부근에서 발화되기 때문인 것으로 사료된다.

#### 4.2 순간발화온도측정

일반적으로 동일온도에 있어서도 시료량에 따라서 발화지연시간은 다른 경우가 많으며, 온도와 발화지연시간과의 관계를 일률적으로 정의한다는 것은 곤란하지만 자연발화에 대한 위험성을 파악하는 것은 중요한 인자이다. 따라서 동일물질에 대하여 시료량 변화에 대한 발화한계온도를 구하였을 경우, 그 물질의 최저발화온도를 구할 수 있다. 일반적으로 발화지연시간이 긴 최저발화온도 부근에서 시료량의 차이에 따른 지연시간의 영향은 크고, 온도가 상승함에 따라 지연시간이 짧게 되어 이에 대한 영향이 점차 줄어진다. 그러므로

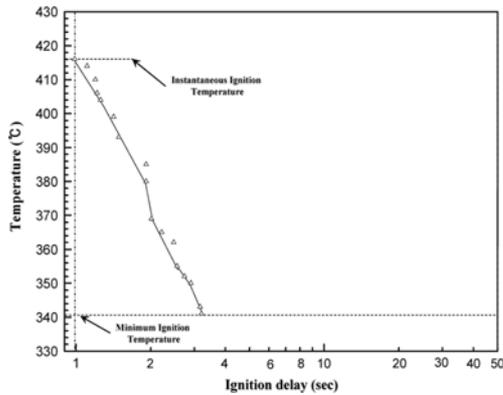


Fig. 6. Relation between ignition delay and ignition temperature for gasoline in 100  $\mu$ l.

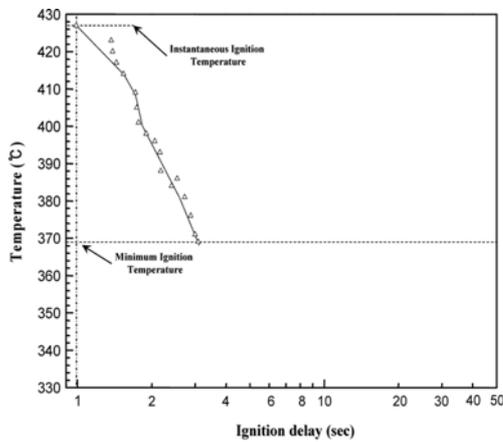


Fig. 7. Relation between ignition delay and ignition temperature for cenox in 100  $\mu$ l.

최저발화온도를 결정한 이 때의 시료량에 대하여 온도를 점차 상승시켜 발화되는 시간이 1.0초에 도달할 때까지의 온도범위에서 온도와 발화지연시간의 관계를 구하고, 여기에서 발화지연시간이 1.0초 때의 온도를 순간발화온도로 하였다.

Fig. 6과 Fig. 7은 Gasoline과 Cenox에 대하여 온도 변화에 따른 발화지연시간의 관계를 나타내었다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 최저발화온도를 나타낸 100  $\mu$ l에서 동일한 시료량으로 부터 온도를 상승시켰을 때, 1.0 sec가 되는 순간발화온도는 Gasoline의 경우 416°C였으며, Cenox는 427°C를 구하였다.

여기서 Cenox가 Gasoline보다 높은 최저발화온도와 유사하게 순간발화온도도 11°C 높게 나타났으며, 엔진의 연료로 사용시 자연발화온도의 결과에 대한 중요한 인자가 될 것으로 사료된다.

## 5. 결 론

Gasoline과 연료첨가제의 혼합물질을 사용하여 최저발화온도 및 순간발화온도를 측정하여 혼합물질에 대한 특성을 고찰하기 위하여 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Gasoline과 Cenox의 최저발화온도는 시료량 100  $\mu$ l에서 각각 340.5°C, 368.5°C를 구하였다.

2) 시료량 10  $\mu$ l에서 100  $\mu$ l까지 시료량이 증가함에 따라 발화온도가 급격하게 낮아졌으나, 100  $\mu$ l 이상에서는 다시 증가하였다.

3) 시료량 100  $\mu$ l에서 구한 Gasoline과 Cenox의 순간발화온도는 416°C와 427°C를 구하였다.

4) 혼합물질에 대한 시료량과 최저발화온도는 Cenox 60 v/v% 이하 첨가시 최저발화온도의 변화는 적게 나타났으나, 80 v/v% 이상에서는 높게 나타났다.

따라서 가솔린 엔진에 연료로 사용시 Gasoline과 Cenox의 혼합비가 대단히 중요한 인자가 될 것으로 사료된다.

## 참고문헌

1. 하동명, 목연수, 최재욱, “가연성 물질의 인화점에 관한 연구”, 화학화재소방학회지, Vol. 13, No. 1, pp.11-19(1999).
2. 석유협회보, “세녹스 및 솔렉스 논란에 대한 에너지 대안센터의 입장”, 대한석유협회, No. 5, pp.68-69(2003).
3. Korean Fire Insurance Association, Fire Instance, p.3(1998).
4. M. M. Welzel, S. Schenk, M. Hau, H. K. Cammenga and H. Bothe, “Ignition of Combustible Air Mixtures by Small Radiatively Heated Surfaces”, J. of Hazardous Materials, Vol. A72, pp.1-9(200).
5. 柳生昭三, “安全工學”, Vol. 11, No. 2, p.93(1972).
6. 陸演洙, 趙泰濟, 全成均, 兪龍鎬, “化學安全工學”, 東和技術, pp.99-221(1994).
7. 최재욱, 목연수, 하동명, “Hydroxy Propyl Methyl Cellulose의 자연발화에 관한 연구” 한국화재소방학회지, Vol. 15, No. 4, pp.34-40(2001).
8. 최재욱, 목연수, 김상렬, “1-Heptene, 2-Heptene 및 3-Heptene의 발화특성에 관한 연구”, 한국산업안전학회지, Vol. 5, No. 2, pp.17-23(1990).
9. 安全工學協會編, “火災”, 海文堂, pp.23-26(1983).
10. ASTM, “Test Method E659-78 Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals”, American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA.(1994).