

바이오디젤 연료의 연소 특성 Combustion Property of Biodiesel Fuel

송영호 · 신백우* · 하동명** · 정국삼***†

Young-Ho Song · Baeg-Woo Shin* · Dong-Myeong Ha** · Kook-Sam Chung***†

해천대학 소방안전관리과, *한국항공우주연구원 지상안전팀,
세명대학교 보건안전공학과, *충북대학교 안전공학과
(2008. 10. 29. 접수/2009. 8. 7. 채택)

요 약

자동차의 비약적인 증가로 인해 비롯된 환경오염이 사회적 주된 문제가 되기 때문에 유해한 배기가스의 방출을 감소시키는 방법에 대해 관심이 고조되고 있다. 바이오디젤을 생산 원료로서의 폐식용유의 활용은 원료의 안정적인 공급뿐만 아니라 바이오디젤의 가격을 낮추는데 유용하다. 본 연구는 바이오디젤 연료의 혼합 비율에 따른 연소성 및 열적 특성을 검토하기 위해 수행되었다. 이 연구를 위하여 Tag 밀폐식, Cleveland 개방식 인화점 시험기와 자연발화점 시험기를 이용하여 인화점 및 연소점, 자연발화점을 측정하였다. 그 결과 바이오디젤의 혼합 비율이 높아짐에 따라 인화점 및 연소점, 자연발화점이 증가하였다.

ABSTRACT

As the environmental pollution by the drastic increase of vehicles becomes one of the social major concerns, the method of reducing the harmful exhaust emission is being the subject of interest. Utilization of waste edible oil as a raw material for biodiesel production is helpful not only for the stable supply of raw materials but also costing down the biodiesel price. This study was conducted to examine the combustion and thermal characteristics with mixing ratio of biodiesel fuel. Flash points, fire points and autoignition temperature (AIT) were measured by using Tag closed cup, Cleveland open cup flash point tester and AIT apparatus. As the result, flash points, fire points and AIT increased with percentage of more contained biodiesel.

Keywords : Biodiesel, Flash point, Fire point, AIT, Tag

1. 서 론

화석연료의 지속적 사용은 온실가스 발생량을 증가시켜 지구 온난화의 결과를 초래하여 세계 각지의 기상이변을 일으키는 주 원인이 되고 있어 이를 더 이상 방치할 수 없다는 국제적 관심이 고조되면서 신·재생 에너지의 이용에 대한 관심이 증폭되고 있다.¹⁾

미국에서는 2000년에 ‘바이오매스 R&D법’을 제정하여 경유에 바이오디젤(biodiesel)을 혼합한 방식으로 관공서 경유 자동차, 대형 트럭, 공공 버스의 연료로 사용하고 있으며 2010년까지 바이오 경유 공정 기술개발을 목표로 국가적 차원으로 집중적인 연구투자가 이

루어지고 있다.²⁾

국내에서도 2002년부터 수도권과 전라북도 등에서 바이오디젤 혼합 연료 BD 20(바이오디젤의 경유에 대한 혼합비율 20%)의 시범 보급을 시작하였고 2006년 3월 이래로 산업자원부와 정유사간 자발적 협약에 의해 현재 시중에 유통되고 있는 경유는 BD 0.5이며, 바이오디젤 원액 함유율을 매년 0.5%씩 높여 2012년까지 3%까지 늘리겠다는 계획을 발표하였다.³⁾

현재 국내에서 발생되고 있는 폐식용유의 양은 매년 약 20만 톤으로 추정되고 있으나 수거시 마땅한 재활용 방안이 없기 때문에 환경에 버려져 토양과 수질을 오염시키고 있다. 따라서 폐식용유를 바이오디젤 생산 원료로 활용하면 식물성 원료유의 수입 대체 효과를 거둘 수 있고, 생산 단가를 낮출 수 있어 바이오디젤

† E-mail: kschung@cbnu.ac.kr

의 보급 활성화에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

최근 바이오디젤 관련 연구들은 대부분 바이오디젤 생산 기술개발, 품질기준, 정부정책 등 바이오디젤 산업의 일반적인 연구가 대부분이고 바이오디젤 연료의 위험성 및 반응성 등에 관한 연구는 2008년에 들어서 일부 발표되고 있는 실정이다.⁴⁻⁶⁾

따라서 본 연구에서는 폐식용유를 활용한 바이오디젤 연료의 저장·취급시 화재위험성 평가에 대한 기초자료를 제시하고자 바이오디젤과 경유의 혼합비율에 따른 인화점(flash point), 연소점(fire point), 자연발화점(autoignition temperature; AIT)을 측정하였고, 발화·비발화 영역 비교를 통한 한계발화온도 곡선, 자연발화점과 발화 지연 시간(ignition delay time)과의 관계를 도출하였다.

2. 이론적 배경

2.1 바이오디젤

바이오디젤은 탄소수 16~20의 지방산 에스테르 혼합물로 이루어진 것으로 기존의 석유계 경유와 성질이 매우 유사하여 완전 혼합이 가능하고, 세탄가가 높으며, 산소함유량이 높아 기존의 경유자동차에 엔진의 변형 없이도 직접 연료로 쓸 수 있으며, 황과 방향족 탄화수소를 함유하지 않으므로 공해가 거의 발생하지 않아 대체에너지로 각광을 받고 있다. 또한, 동·식물성 기름을 원료로 하여 생산되므로 고갈될 문제점이 없으며, 온실가스 배출이 적어 유망한 연료로 주목받고 있다.

바이오디젤은 식물성 유지(쌀겨, 폐식용유, 대두유, 유채유 등)와 알코올을 반응시켜 만든 메틸에스테르(methyl ester)로서 순도가 96.5% 이상인 것을 말하고 바이오디젤 연료(biodiesel fuel)란 자동차용 경유와 바이오디젤을 혼합한 연료를 말한다.⁷⁾

바이오디젤의 생산과정은 트랜스에스테르화 공정(transesterification process)과 바이오디젤 정제과정(refining process)으로 크게 구분할 수 있다. 트랜스에스테르화 공정에서 원료인 식물성 오일과 메탄올을 촉매와 함께 적정한 온도와 압력에서 반응시켜 메틸에스테르와 글리세린을 생성시키고, 생성된 메틸에스테르와 글리세린을 분리시킨 후 정제 공정에서 각각 정제하여 바이오디젤과 글리세린 제품을 생산하게 된다.⁸⁾

이렇게 제조된 바이오디젤은 석유계 연료를 대체할 수 있고, 이산화탄소(CO₂)와 대기오염물질인 입자상 물질(particulate matter, PM), 미연탄화수소(total hydrocarbon, THC), 일산화탄소(CO) 등 유해 배출가스를 크게 저감할 수 있기 때문에 에너지원의 다양화, 기후변

화 협약의 대응, 대기환경 개선 등을 위하여 각국에서 보급을 확대하고 있는 유망한 대체에너지원의 하나이다.^{9,10)}

2.2 발화 지연

발화가 일어나는 온도 또는 그 온도 이상에서의 가연성 혼합기의 발화는 그 온도가 되면 곧바로 일어나는 것은 아니다. 발화가 일어나기까지는 유한의 시간 지연이 있다. 즉, 물질의 온도가 상승하여 발화를 시각적으로 확인하기까지의 시간의 지연을 발화 지연(ignition delay)이라고 한다. 일반적으로 발화 지연 시간(ignition delay time)과 자연발화온도와의 관계는 가연성 혼합물을 취급하는 작업이 특정 환경조건, 즉, 특정압력, 온도에서 안전하게 작업을 행할 수 있는 최대의 시간을 말한다.¹¹⁾

Hilado와 Clark¹²⁾는 대부분의 가연성 물질의 경우에 있어서 발화온도와 발화 지연 시간과의 관계를 다음과 같이 나타내었다.

$$\log t = \frac{A}{T} + B \quad (1)$$

여기서, t 는 발화 지연 시간[s], T 는 발화온도[K], A , B 는 상수이다.

한편, Semenov는 다음 식으로 발화 지연을 나타내었다.

$$\log \tau = \frac{52.55E}{T} + B \quad (2)$$

여기서, τ 는 발화 지연 시간[s], E 는 활성화에너지(activation energy)[kJ/mol], B 는 상수이다. 여기서, E 는 167kJ/mol이지만, 이것은 물질에 따라서 약간 다르다.

이 시간의 지연은 발화온도의 상승에 따라서 감소하고, 고온 유체의 상태가 가연성 혼합기의 상태라고 하면 매우 짧고, 또 발화온도 근처라고 하면 수분간이다. 이 효과는 발화온도 이상에 있어서 단시간만으로 고온 표면에 접촉하는 유동 시스템에서는 중요하다.

3. 실험

3.1 시료

본 실험에서 사용된 경유는 2008년 3월 L사에서 판매되고 있는 바이오디젤 1%가 첨가된 황분 30ppm 미만인 초저황분 경유이고, 바이오디젤은 폐식용유를 이용하여 제조한 바이오디젤로서 2008년 3월 E사에서 제공받아 실험에 이용하였다.

본 연구에 사용된 시료의 혼합비율을 Table 1에 나

Table 1. Mixing Ratio of Biodiesel and Diesel

| Sample | Biodiesel [vol.%] | Diesel [vol.%] |
|--------|-------------------|----------------|
| BD 0 | 0 | 100 |
| BD 5 | 5 | 95 |
| BD 10 | 10 | 90 |
| BD 15 | 15 | 85 |
| BD 20 | 20 | 80 |
| BD 50 | 50 | 50 |
| BD 100 | 100 | 0 |

타내었다. 바이오디젤과 차량용 디젤의 혼합비율을 Table 1과 같이 변화시켜 제조한 시료에 대하여 실험을 실시함으로써 바이오디젤과 경유의 혼합 비율에 따른 화재 특성치의 전체적인 경향을 파악하였다.

3.2 실험장치 및 방법

3.2.1 인화점 및 연소점 측정

본 연구에서는 인화점 측정을 위하여 태그 밀폐식(Tag closed cup) 인화점 시험기(Koehler Instrument Co., US)와 클리블랜드 개방식(Cleveland open cup) 인화점 시험기(Fisher Scientific Company, US)를 사용하였고, 시험 방법은 ASTM D56-05¹³⁾ 및 ASTM D92-90¹⁴⁾에 의거하여 실시하였다.

태그 밀폐식 장치는 시료컵, 승온 다이얼, 수조, 시험염(pilot flame)을 가연성 액체 표면에 가하기 위한 장치 등으로 구성되어 있으며, 수조 상부에는 시험염의 크기를 일정하게 조정하도록 구 형태의 구조물이 수조에 접합되어 있다.

실험방법은 시료 50±0.5 ml를 채취하여 시료컵에 넣고, 시료 표면의 기포를 제거하고 덮개를 덮은 다음 초시계를 이용하여 규정된 승온속도를 확인하면서 시료를 가열한다. 시료의 온도가 예상 인화점보다 5°C 낮은 온도에 도달하면 시험염을 1초 동안 접촉시키고, 그 이후에는 온도가 0.5°C 상승할 때마다 시험염을 접촉시켜 인화 여부를 확인한 후 인화점을 기록하였다.

또한 클리블랜드 개방식 장치는 가연성 액체의 인화점 및 연소점 측정이 가능한 장치로서 널리 사용되고 있으며, 시료컵, 시험 불꽃 노즐, 가열기, 온도계 등으로 구성되어 있다.

연소점의 측정은 ASTM D92-90¹⁴⁾ 규격에 의거하여 인화점 측정 후 다시 매분 5.5±0.5°C의 비율로 가열을 계속하여 2°C 상승할 때마다 시험염을 접촉시켜 시료가 5초 동안 계속 연소했을 때의 온도를 연소점으로

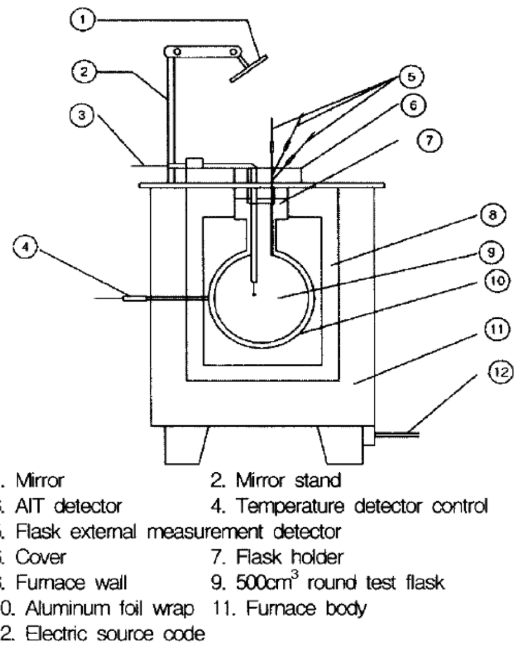


Figure 1. Schematic diagram of AIT apparatus.¹⁶⁾

기록하였다.

3.2.2 자연발화온도 측정

본 실험에 사용된 장치는 가연성 액체의 자연발화온도 측정 장치로서 Figure 1에 나타냈다. 실험방법은 ASTM D659-78¹⁵⁾의 규격에 의거하여 설정 온도에 도달했을 때 hypodermic syringe를 이용, 시료를 0.1ml 채취하여 플라스크 내부에 주입함과 동시에 초시계를 작동시켜 발화하기까지의 지연 시간을 발화 지연 시간으로 기록하였다. 시료 주입 후 10분 동안 발화가 일어나지 않으면 비발화로 간주하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 인화점 및 연소점

본 연구에서는 바이오디젤과 경유를 혼합하여 제조한 바이오디젤 연료에 대해서 특정 작업조건 및 공정 조건에서의 혼합 비율별 화재위험성 평가에 대한 기초 자료로 제시하고자 태그 밀폐식 인화점 시험기와 클리블랜드 개방식 인화점 시험기를 이용하여 인화점 및 연소점을 측정하였다. 그 결과를 Figure 2에 나타내었다.

결과를 살펴보면 인화점은 바이오디젤의 혼합비율이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었고, 동일 혼

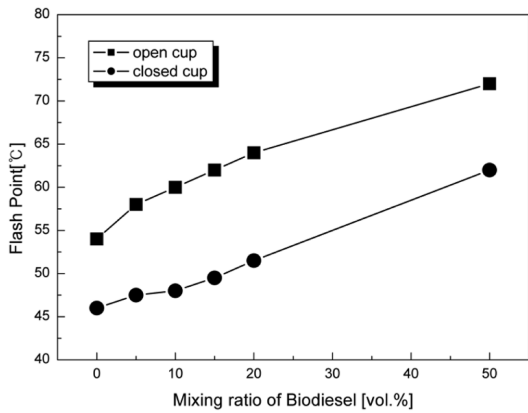


Figure 2. Comparison of closed cup and open cup flash points for mixing ratio of biodiesel.

합비율별로 개방식 장치에서 측정된 인화점이 밀폐식 장치의 인화점보다 8~12.5°C 높게 나타난 것을 알 수 있었다. 일반적으로 개방식 장치에서 측정된 인화점은 밀폐식 장치의 인화점보다 조금 높게 나타난다.¹⁷⁾ 그 이유는 밀폐식 인화점 시험기는 가연성 액체 표면으로부터 발생한 가연성 증기가 시료컵 상부에 축적되므로 개방식보다 인화점이 낮게 측정되는 것으로 사료된다.

또한 인화점 측정 결과 중 경유의 밀폐식 인화점은 물질안전보건자료(material safety data sheet; MSDS)에서 제시한 38°C 보다 8°C 높게 측정되었고, 바이오디젤도 MSDS에서 제시한 149°C 보다 25°C 높게 측정되었다. 이는 경유(바이오디젤 1% 함유)의 경우 현재 상업적으로 시판되고 있는 그대로 사용했기 때문인 것으로 사료되며, 또한 인화점의 측정 방법 및 실험장치,

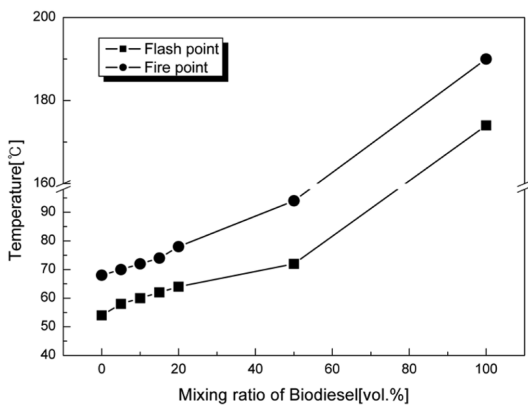


Figure 3. Comparison of flash point and fire point for mixing ratio of biodiesel.

기타 여러 인자들에 영향을 받았기 때문인 것으로 사료된다.

클리블랜드 개방식 장치를 이용한 연소점은 바이오디젤의 혼합비율이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 결과를 살펴보면 동일한 혼합비율에 따른 연소점은 개방계 인화점보다 최대 22°C 정도 높게 나타난 것을 알 수 있었다. 이러한 결과를 나타낸 이유는 연소점이란 점화원을 제거하여도 화염이 5초 이상 지속되는 온도를 말하는 것으로서 개방계 인화점의 증기압보다는 더 높은 증기압을 필요로 하기 때문인 것으로 사료된다.

대부분의 문헌에서는 단일 물질의 연소점의 경우 개방식 인화점보다 5~10°C 높다고 제시하고 있는데,^{18,19)} 이 온도차는 물질의 특성에 따라 다른 값을 나타내고 있으며, 혼합물이기 때문에 다소 높게 나타난 것으로 사료된다.

4.2 자연발화점

어떤 물질이 자연발화하여 화재가 발생하는 온도를 구하는 것은 대단히 어렵지만, 임의의 온도에서 실험을 행하여 발화의 유무를 확인한 후 발화가 되던 온도를 낮추고, 발화가 되지 않으면 온도를 상승시켜 발화 영역과 비발화 영역을 구분하는 한계발화온도 곡선은 실험을 통하여 나타낼 수 있으며, 발화영역 내에서 최저의 한계온도가 그 시료의 자연발화온도이다.²⁰⁾

바이오디젤 연료의 최소자연발화온도는 Table 1과 같이 경유와 바이오디젤의 혼합비율의 변화에 따라 230°C, 235°C, 235°C, 235°C, 240°C, 245°C, 255°C로 각각 측정되었으며, 발화영역과 비발화 영역을 나타낸 한계발화온도 곡선을 Figure 4에 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 바이오디젤의 혼합비율이 증가함에 따라 AIT는

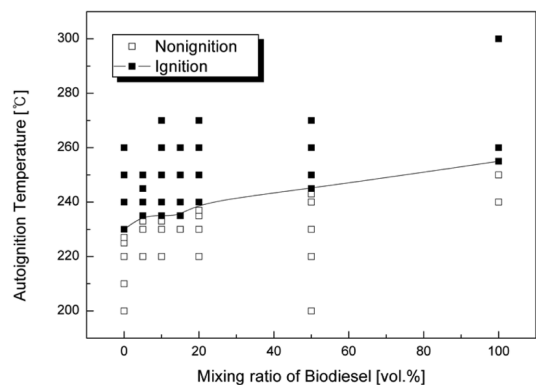


Figure 4. Curve of limiting ignition temperature.

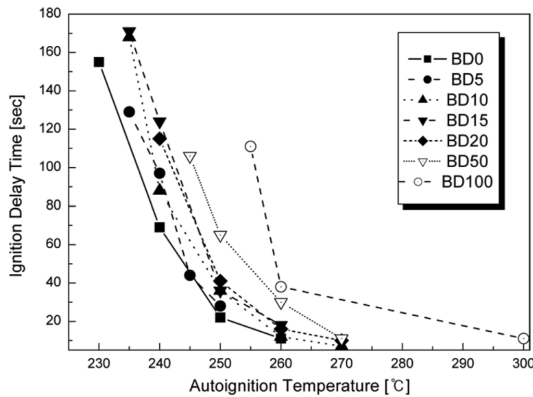


Figure 5. Relationship between AIT and ignition delay time.

증가하는 경향을 나타냄을 알 수 있었다.

또한 발화 지연 시간(ignition delay time)과 자연발화 온도와의 관계는 가연성 혼합물을 취급하는 작업이 특정 환경조건에서 안전하게 작업을 행해질 수 있는 최대의 시간을 말한다.¹²⁾ 따라서 본 연구에서는 바이오디젤 함유 경유의 혼합비율별 발화 지연 시간을 측정하였는데 그 결과는 Figure 5에 나타내었다. 바이오디젤의 혼합비율별 AIT가 높을수록 발화지연시간은 감소되는 경향을 나타내었고, 혼합비율 5, 10, 15%는 AIT가 235°C로 동일하지만 혼합비율이 높을수록 발화 지연 시간은 길어지는 것을 알 수 있었다.

경유와 바이오디젤의 인화점 차이가 실험값으로 120°C인 것에 비하여 자연발화온도의 차이는 25°C인 것은 바이오디젤의 시료가 불포화이중결합을 가진 고급지방산의 메틸에스테르를 주성분으로 하는 혼합물이기 때문에 비교적 저온에서 발열하는 특성을 갖고 있는 것으로 사료된다.²¹⁾

5. 결 론

본 연구에서는 경유에 대한 바이오디젤의 혼합비율을 변화시켜 제조한 바이오디젤 연료에 대하여 인화점, 연소점 및 자연발화온도의 측정함으로써 바이오디젤 연료의 연소성에 대한 연구를 수행하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 클리블랜드 개방식 인화점 시험장치와 태그 밀폐식 인화점 시험장치를 이용한 인화점 및 연소점의 실험 결과 현재 상업적으로 시판되고 있는 경유(바이오디젤 1% 함유)의 밀폐계 및 개방계 인화점은 각각 46°C, 54°C로 측정되었다.

2) 자연발화온도 실험 결과 경유와 바이오디젤의 자연발화온도는 235°C, 255°C로 자연발화 위험성이 거의 유사하며, 바이오디젤유의 혼합비율을 증가할수록 자연발화온도도 증가하였고, 동일한 혼합비율에서 자연발화온도가 상승함에 따라 발화지연시간은 짧아지는 경향을 나타냈다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. C.K. Lee and S.B. Lee, "The Trend of Biodiesel Status and Rapeseed Cultivation Machinery Technology in Japan", Korean J. Intl. Agri., Vol.19, No.2, pp.70-149(2007).
2. C.K. Lee and S.B. Lee, "The Trend of Biodiesel Status and Rapeseed Cultivation Machinery Technology in Japan", Korean J. Intl. Agri., Vol.19, No.2, pp.70-79(2007).
3. J.S. Lee, "A process Development of Biodiesel Production from Used Frying Oil Using Chemical Catalysts", Korea Institute of Energy Research (2006).
4. A. Demirbas, "Relationship Derived from Physical Properties of Vegetable Oil and Biodiesel Fuels", Fuel, Vol.87, pp.1743-1748(2008).
5. P. Benjumea, J. Agudelo, A. Agudelo, "Basic Properties of Palm Oil Biodiesel-Diesel Blends", Fuel, Vol.87, pp.2069-2075(2008).
6. D.M. Korres, D. Karonis, E. Lois, M.B. Linck and A.K. Gupta, "Aviation Fuel JP-5 and Biodiesel on a Diesel Engine", Fuel, Vol.87, pp.70-78(2008).
7. W.O. Cha, "The Status of Biodiesel Industry", News & Information for Chemical Engineers, Vol.25, No.6(2007).
8. W.Y. Lee, "Biodiesel", News & Information for Chemical Engineers, Vol.25, No.5, pp.471-474(2007).
9. Y.J. Lee, "An Evaluation of Biodiesel on Diesel Vehicle Performance and endurance", Ministry of Commerce, Industry and Energy(2006).
10. Y.F. Lin, Y.G. Wu and C.T. Chang, "Combustion Characteristics of Waste-oil Produced Biodiesel/ Diesel Fuel Blends", Fuel, Vol.86, pp.1772-1780 (2007).
11. Y.H. Song, "The Combustion Property of Limonene-EPS Mixture", Master's Thesis, Chungbuk National

- University(2000).
12. C.J. Hilado and S.W. Clark, "Discrepancies and Correlations of Reported Autoignition Temperatures", Fire Technology, Vol.8, No.3(1972).
 13. ASTM D56-05, "Standard Test Method for Flash Point by Tag Closed Cup Tester", ASTM(2005).
 14. ASTM D92-90, "Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup", ASTM (1990).
 15. ASTM E659-78, "Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals", ASTM(1984).
 16. D.M. Ha, "Relationship between Autoignition Temperature(AIT) and Ignition Delay Time for Acids", T. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng., Vol.18, No.2, pp.27-33(2004).
 17. F.P. Lees, "Loss Prevention in the Process Industries", 2nd ed., Oxford: Butterworth-Heinemann 1(1966).
 18. J.C. Jones, "A Means of Calculating the Fire Points of Organic Compounds", J. of Fire Sciences, Vol.19, pp.62-68(2003).
 19. D.M. Ha, Y.C. Choi and S.J. Lee "Flash Points of Water+n-Propanol System Using Closed-Cup Measurement Apparatus", J. of KIIS, Vol.17, No.4, pp.140-145(2002).
 20. J.W. Choi, Y.S. Mok, I.G. Choi, S.H. Jeon, W.S. Lim and C.W. Min, "A Study on the Spontaneous Ignition of Gasoline and Additive of Fuel", T. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng., Vol.20, No.1, pp.1-5(2006).
 21. Y. Shibata and O. Shimizu, "Spontaneous Combustion of Biodiesel Fuel Made from Waste Edible Oil", 火災, Vol.56, No.6(2006).