

바이오디젤 혼합물의 인화 및 연소 위험성에 관한 연구

A Study on the Flammability and Combustion Risk of Biodiesel Mixture

김주석¹ · 고재선^{2*}Ju Suk Kim¹, Jae Sun Ko^{2*}¹Junior Researcher Official, Fire Safety Research Division, National Fire Research Institute, Asan, Republic of Korea²Professor, Department of Fire Safety, University of Howon, Gunsan, Republic of Korea

*Corresponding author: Jae Sun Ko, 119kjs@howon.ac.kr

ABSTRACT

Purpose: The purpose of this study is to determine the dangers of biodiesel and general diesel mixtures currently used as alternative fuels by equipment (tag method and penski Marten method) and to determine the difference between flash point and combustion point (closed, open) according to test methods. It is intended to be used as a reference material for identification and evaluation of fire-causing substances by confirming the risk of mixtures by comparative analysis and measurement, and establishing a risk assessment method for chemical substances. **Method:** Flash point test method and result treatment were tested based on ASTM and KS M mode, which are tag sealing and pen schematense test methods used as flash point and combustion point test methods for crude oil and petroleum products. The manufacturer of the equipment used in this experiment was a test equipment that satisfies the test standards of KS M 2010 with equipment produced by TANAKA of Japan. The flash point and combustion point were measured, and the flash point according to the test method of biodiesel and general diesel mixture (Closed, open), and the ignition point of a mixture of biodiesel and general diesel was compared and analyzed for ignition risk compared with conventional diesel. **Results:** Looking at the experimental results, first, as an analysis of the risk of flammability of the mixture, the flash point of a substance containing 70% biodiesel was found to be about 92°C based on general diesel with a flash point of 64.5°C, and gasoline and biodiesel or When the biodiesel mixture was synthesized, it was confirmed that the flash point tends to decrease. In addition, the difference between the flash point and the combustion point was analyzed as about 20 ~ 30°C, and when a small amount of gasoline or methanol was mixed, the flash point was lowered, but it was confirmed that the combustion point was similar to that of the existing mixture. **Conclusion:** In this study, in order to secure the effectiveness of the details of the criteria for judging dangerous materials in the existing Dangerous Materials Safety Management Act, and to secure the reliability and reproducibility of the judgment of dangerous materials, we confirm the criteria for judging the risk of the mixture through an experimental study on flammable mixtures. It will be able to provide reference data for experimental criteria for flammable liquids that are regulated in the field. In addition, if this study accumulates know-how on experiment by test method, it is expected that it can be used as a basis for research on risk assessment and research on dangerous goods.

Keywords: Biodiesel, Flash Point, Fire Point, Ignition Point, Fire Fighting Law, Dangerous Goods Control Act, Material Safety Data Sheet, Mixture, Heating Rate

요약

연구목적: 본 연구의 목적은 현재 대체연료로 사용하고 있는 바이오디젤과 일반디젤 혼합물의 위험성을 장비별(태그방식과 펜스키마르텐 방식) 시험방식에 따른 인화점 및 연소점의(밀폐, 오픈) 차이를 비

Received | 3 September, 2020

Revised | 27 November, 2020

Accepted | 7 December, 2020

OPEN ACCESS



This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted noncommercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

© Society of Disaster Information All rights reserved.

교 분석, 측정함으로써 혼합물의 위험성을 확인하고, 화학물질의 위험성 평가방법을 확립하여 화재원인 물질의 감식과 감정에 참고 자료로 활용하고자 함이다. **연구방법:** 인화점 실험 방법 및 결과 처리는 원유 및 석유 제품 인화점 및 연소점 시험방법으로 사용되고 있는 테그밀폐식 및 펜스키마텐스식 시험방법인 ASTM 및 KS M mode를 기준으로 실험하였다. 본 실험에 사용한 장비의 제조사는 일본의 TANAKA사에서 생산한 장비로 KS M 2010의 시험규격을 만족하는 시험장비로 인화점 및 연소점을 측정하였고, 바이오디젤과 일반디젤 혼합물의 시험방식에 따른 인화점(밀폐, 오픈) 차이를 확인하고, 바이오디젤과 일반디젤 혼합물의 발화점을 기존의 디젤과의 비교 발화위험성을 비교 분석하였다. **연구결과:** 실험결과를 살펴보면 먼저 혼합물의 인화 위험성에 대한 실험 결과 분석으로 인화점이 64.5°C인 일반 디젤을 기준으로 했을 때 바이오디젤이 70% 함유된 물질의 인화점은 약 92°C로 확인되었고, 가솔린과 바이오디젤 또는 바이오디젤 혼합물을 합성했을 때 인화점이 낮아지는 경향을 확인할 수 있었다. 아울러 인화점과 연소점의 차이는 약 20~30°C 정도로 분석되었고, 소량의 가솔린 또는 메탄올의 혼합시 인화점은 낮아지나, 연소점은 기존의 혼합물의 연소점과 유사하다는 것을 확인하였다. **결론:** 본 연구에서는 기존의 위험물안전관리법령상의 위험물 판정 기준에 대한 세부내용의 실효성 확보 및 위험물 판정의 신뢰성 및 재현성 확보를 목적으로, 인화성 혼합물에 대한 실험적 연구를 통해서 혼합물에 대한 위험성 판단기준을 확인, 소방현장에서 신속되는 인화성 액체 대한 실험적 판정 기준에 대한 참고적인 자료를 제공할 수 있을 것이다. 또한 향후 본 연구로 시험방법별 실험에 대한 노하우를 축적한다면 위험물의 위험성 평가 연구에 있어 기초 자료이자 위험물 판정에 관한 연구의 기반으로 활용될 수 있기를 기대한다.

핵심용어: 바이오디젤, 인화점, 연소점, 발화점, 소방법, 위험물안전관리법, 물질안전보건자료, 혼합물, 승온속도

서론

연구배경 및 필요성

국내에서 유통이 되어서 법적으로 등록된 화학물질이 약 4 만종이상이다. 실제로는 더 많은 화학물질들이 유통되고 있고, 화학물질의 위험성에 대한 평가는 제대로 이루어지지 않고 있는 것이 현 실태이며, 신규 에너지원 확보를 위해서 다양한 물질들을 합성해서 대체 연료로 사용하고 있는데. 그중에서도 가장 대표적인 물질로 디젤유를 대체한 동식물성 유지를 가공해서 현재 사용하고 있다. 또한 현재 바이오디젤과 일반디젤의 혼합물의 제조와 사용에 관한 연구는 활발하게 되고 있다. 예를 들면 동력용 디젤엔진에 일반디젤과 바이오디젤이 20% 함유된 혼합물의 사용 여부에 관련된 실험적인 연구도 활발히 진행되고 있고, 그와 더불어 석유제품으로의 물성에 대한 규정도 활발하게 연구되고 있다. 그러나 화재 관련한 위험성은 그리 많은 연구가 이루어지지 않고 있다. 특히 인화점의 경우 관련 규격 법령에서 제시하는 규격으로 실험한 경우가 그리 많지 않다. 그리고 일반 경우에 혼합될 수 있는 물질에 대한 위험성 평가는 이루어지지 않고 있다. 다만 정제과정에서 발생하는 메탄올의 혼합에 의해서 발생하는 위험성 연구를 하였으나 오픈식과 밀폐식의 위험성의 차이에 대한 세부적인 연구는 활발하게 이루어지지 않고 있는 실정이다.

연구의 목적 및 내용

본 연구의 목적은 현재 대체연료로 사용하고 있는 바이오디젤과 일반디젤의 혼합물의 위험성을 장비별(태그방식과 펜스키마르텐방식)로 시험방식에 따른 인화점 및 연소점(밀폐, 오픈) 차이를 비교 분석, 측정함으로써 혼합물의 위험성을 확인하고, 화학물질의 위험성 평가방법을 확립하여 화재원인 물질의 감식과 감정에 참고 자료로 활용하고자 함이다. 또한 신규로 사용되는 바이오연료의 혼합물의 위험성을 실험적인 방법으로 평가함으로써 물질의 위험성을 평가하고, 기존연료와 혼합하여 사용하는 경우 발생하는 위험성과 물성 변화를 실험을 행하여 고찰하고자 한다.

연구방법

Fig. 1은 본 연구의 개략도이다.

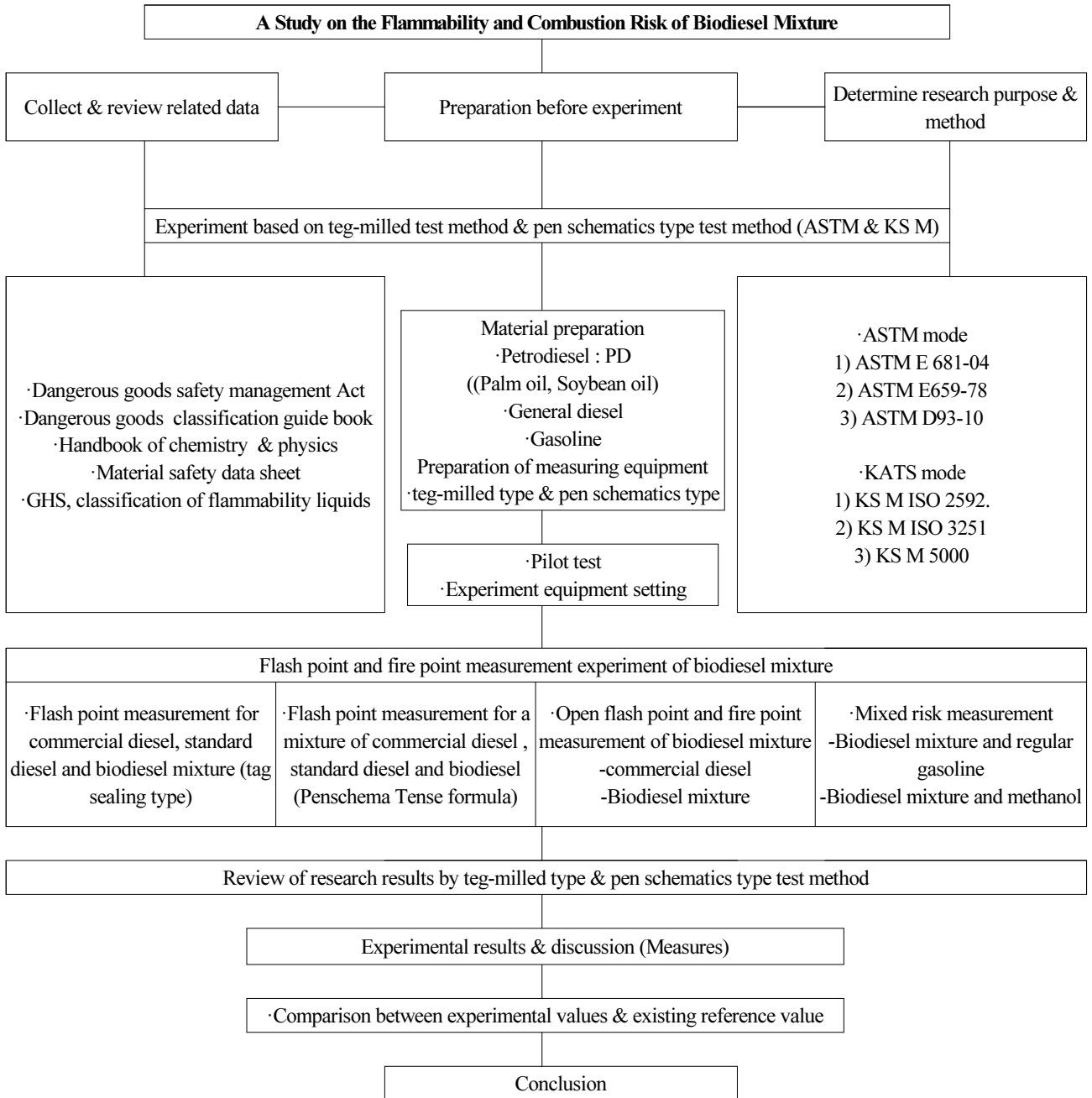


Fig. 1. Experiment flow chart

바이오디젤(Bio Diesel)혼합물의 인화점 및 연소점 측정실험(ASTM international, 2005; KATS, 2007)

현재 사용 중인 바이오디젤은 바이오디젤의 단일 물질보다 기존의 디젤과 혼합한 형태로 사용하고 있다. 본 연구에서는 Table 1과 같이 두 가지 바이오디젤과 실험대상 주요업체에서 입수한 표준디젤과 일반디젤을 혼합해서 실험을 진행하고 각 업체에서 입수한 표준디젤(Petrodiesel : PD)의 값과 일반디젤의 값을 비교 분석 하였다. 그리고 본 실험에 사용한 표준디젤은 시판 중인 제품이 아니라 제조사에서 증류하고, 시판하기 전 첨가제를 혼합하지 않은 시료를 구매하여 실험을 진행하였다. 또한 대상물질로는 바이오디젤(BD) 2종으로 팜유타입(Palm oil type), 대두유타입(Soybean oil type)을 실험에 사용하였다. Table 2는 일반디젤에 대한 물리화학적 특성을 나타낸 것이다. 혼합방식으로는 Biodiesel(X) + Diesel(100-X) [X= 5, 10,···100](vol %)의 방법을 선택하여 실험하였다. 아울러 현재 바이오 디젤의 원료로 가장 많이 사용하고 있는 팜유, 대두유로 만들어진 바이오디젤을 제조사를 통하여 구입하였고, 혼합방법은 부피를 기준으로 8개의 시료를 만들어 실험을 하였으며, 부피를 기준으로 혼합하였다.

Table 1. Biodiesel blending method and commercial

Product Name	Biodiesel	Petrodiesel	Commercial
Biodiesel 100	100	0	Research use
Biodiesel 70	70	30	
Biodiesel 50	50	50	Illegal use
Biodiesel 30	30	70	
Biodiesel 20	20	80	Related research progress
Biodiesel 10	10	90	
Biodiesel 5	5	95	Some use
Biodiesel 0	0	100	Commercial Products

Table 2. Physicochemical properties of Commercial diesel fuels(KATS, 2008)

Property	Diesel fuel (general)	Diesel fuel No. 1	Diesel fuel No. 2
Melting-point (°C)	34a	18a	- 29-9a
Boiling range (°C)	160-190b 143-384	145-300 (wide-cutaviation, 45-280)c 193-293a	282-338a
Flash-point (°C)	> 56b 58-66 (Pensky-Martens)	> 21 ~ < 55 (wide-cut aviation, < 21)c	52 (closed cup)a 54 (closed cup)a 38 (closed cup)a
Autoignition temperature (°C)	177-329a	254-285a	263a

a From Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1995), b From CONCAWE (in press); automotive gas oil, c From CONCAWE (1985, 1995); kerosenes

바이오 디젤 혼합물의 밀폐식 인화점 측정실험

일반디젤과 바이오디젤 (태그밀폐식)

“석유 및 석유대체연료 사업법”(KATS, 2008)에서 디젤의 인화점을 40°C이상으로 규정되어 있고, 펜스키마텐스식으로 인화점을 측정한다고 명시되어 있다. 디젤의 경우 인화점 범위가 20°C~70°C이므로 위험물안전관리법(Ministry of Trade Industry and Energy, 2017)에서 디젤의 경우 제4류 2석유류로 분류 관리되고 있다. 따라서 실험은 현재 시판 중인 4개 정유사의 디젤의 인화점을 밀폐식으로 측정하였고, 실험을 위해서 입수한 표준 디젤의 인화점을 참고하여 정유사에서 판매하는 일반디젤의 인화점을 밀폐식으로 측정하였다. 실험 결과 Table 3에 나타난 바와 같이 일반디젤의 인화점은 40°C이상으로 석유 및 석유대체 사업법에서 제시하는 규정(KATS, 2008)을 만족하였다.

Table 3. Flash point test result of commercial diesel (tag closed type)

Product Name	Flash point(°C)
G*	42
S*	44
O**- B***	44
S-***	74
Standard Diesel	62

그러나 “위험물안전관리법”(Korea National Fire Agency, 2008)에 의하면 S-***의 경우 제 4류 제 3석유류로 분류 될 가능성이 높다. 이것은 제품의 유통과정이나 제조과정에서 인화점이 낮은 가연성 성분들이 휘발되어 인화점 상승에 기여하였다고 판단할 수 있을 것이다. 아울러 본 연구에서는 Table 4와 Fig. 2에 나타난 바와 같이 바이오디젤 2종과 표준 디젤을 사용하여 만든 바이오디젤 혼합물의 인화점을 측정하였다. BD 100과 BD 70의 경우 예상 인화점이 80°C이상이라서 장비의 측정 범위를 벗어나므로 측정하지 못하였고, 단일 물질간의 혼합물의 인화점의 경우에는 두 물질의 혼합하였을 때, 물질의 특성에 따라서 인화점의 경향이 달라질 수 있다.

Table 4. Flash point by blend ratio of biodiesel and standard diesel (tag enclosed type)

Bio Diesel (palm type)	Flash point (°C)	Bio Diesel (soy type)	Flash point (°C)
100	※	100	※
70	※	70	※
50	78	50	78
30	72	30	70
20	68	20	68
10	66	10	66
5	64	5	64
0	62	0	62

※ : Equipment measurable temperature range exceeded

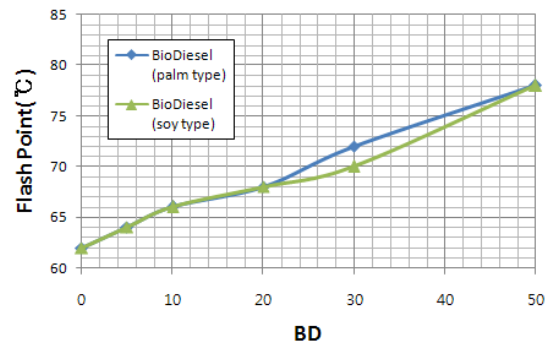


Fig. 2. Flash point of blend ratio of biodiesel and standard diesel (tag closed type)

그리고 인화점이 높은 물질과 낮은 물질이 혼합되었을 때, 두 물질이 동시에 영향을 미치거나 한 물질이 인화점에 영향을 줄 수 있을 것이다. 예를 들어 메탄올과 n-프로판올의 경우 혼합물의 인화점의 범위를 측정해 보면 메탄올과 n-프로판올의 인화점 사이에서 혼합물의 인화점이 결정된다. 바이오디젤의 경우 인화점이 100°C 이상의 물질이 대부분이다. 실험에서 사용된 바이오 디젤 2종의 경우 인화점이 170°C 이상의 인화점을 가지고 있다. 또한 Fig. 2에 나타난 바와 같이 바이오디젤과 표준디젤의 혼합비율별로 인화점을 측정한 결과 표준디젤의 혼합비율에 따라 인화점이 상승하는 것을 볼 수 있었다. 인화점이 증가하는 경향을 보면 바이오디젤이 30% 증가함에 불구하고 인화점은 약 10°C 정도 상승하였고, 바이오디젤의 함량이 50%로 증가함에도 인화점은 크게 상승하지 않았다. 대두유 타입과 팜유 타입의 바이오디젤은 서로 인화점이 상이함에도 불구하고, 혼합비율별 인화점의 차이는 없는 것으로 나타났다. 따라서 바이오디젤과 표준디젤의 혼합물의 경우 바이오디젤이 인화점 상승에 크게 영향을 미치지 못하는 것으로 확인 할 수 있었고, 바이오디젤의 함량이 증가하더라도 인화점은 크게 상승하지 않는다는 것을 보여주고 있다. 즉 일반디젤에 바이오디젤을 혼합하더라도 인화위험성은 크게 영향을 주지 못하는 것을 알 수 있었고, 인화점이 높은 바이오디젤의 함량이 높아지더라도 물질의 화재 위험성은 낮아지지 않는다는 것을 혼합물의 인화점의 비교로 확인할 수 있었다.

일반디젤과 바이오디젤 (펜스키마텐스식)

“석유 및 석유 대체 사업법”(Ministry of Trade Industry and Energy, 2017)에서는 경유를 펜스키마텐스식으로 측정하라고 명시되어있다(ASTM international, 2006). 점도가 높거나 다양한 혼합물로 이루어진 물질의 경우 온도상승 과정에서 교반 여부에 따라서 인화성 물질이 휘발되는 정도는 달라질 것이다. 그리고 태그밀폐식과 달리 교반과 함께 온도를 상승시킴으로서 물질의 온도 차이를 최소화 시킬 수 있을 것이다. Table 5에 나타난 바와 같이 시중에서 판매되고 있는 일반디젤과 표준디젤의 인화점을 펜스키마텐스식으로 3가지 절차에 따라서 측정한 결과 인화점의 차이는 ±2°C 정도였다. 또한 Procedure A와 B의 경우 동일한 교반속도에서 온도상승속도가 차이가 있음을 알 수 있었고, 일반적으로 온도상승속도가 높으면 인화점은 낮게 나오는 경향이 있다. 따라서 Table 5를 살펴보면 G*사 디젤과 S*사 디젤의 경우 Procedure A가 Procedure C보다 인화점이 낮게 측정되었다.

Table 5. Flash point measurement result of commercial diesel (pen schematics type)

Oil Companies	Procedure A	Procedure B	Procedure C
G*	44.5	46.5	46.5
S*	44.5	46.0	48.0
O**B***	46.5	46.5	46.5
S-***	78.5	78.5	78.5
S**	64.5	64.5	64.5

또한 Procedure 에 따라서 동일한 결과를 나온 시료도 있었고, 인화점의 차이가 발생한 시료도 있다. 이것은 디젤이 단일 물질이 아니고 혼합물질이기 때문에 제조사별로 물질의 구성성분의 차이가 발생하기 때문이라고 판단된다. ASTM D933(ASTM international, 2006)에서는 바이오디젤의 경우에는 Procedure C, 바이오디젤과 디젤의 혼합물의 경우에는 Procedure A로 측정하라고 권고하고 있다. 또한 Table 6, 7에 나타난 바와 같이 펜스키마텐스식에서도 두 가지 타입의 바이

오디젤과 표준디젤의 혼합물의 인화점을 비교해 본 결과 BD100을 제외하고 인화점의 차이가 발생하지 않았다. 그리고 절차별로 인화점의 차이도 발생하지도 않았다. 아울러 일반 디젤의 경우도 절차별로 측정된 결과에서 동일한 인화점을 확인 할 수 있었다. 펜스키마텐스식에서 혼합비율별 인화점의 상승을 보면, 혼합물의 경우 바이오디젤보다 표준 디젤의 인화점에 크게 영향을 받는 것을 알 수 있었고, 팜유타입 바이오디젤의 경우에 있어서는 교반속도 보다는 승온속도에 영향을 받는 것으로 나타났다. 또한 승온속도가 제일 낮은 Procedure B가 제일 높게 나오고, 승온속도가 가장 빠른 Procedure A가 가장 높게 나왔다. 반면 대두유타입의 바이오디젤은 승온속도가 낮은 Procedure B에서는 인화점을 측정할 수가 없었다. 이는 낮은 승온속도로 인해서 인화점을 감지할 수 있는 임계량 이상의 가연성 증기를 발생시킬 수 없기 때문이다. 이로 인해서 인화점이 감지되지 않았을 것으로 판단된다.

Table 6. Flash point by blend ratio of biodiesel and standard diesel (pen scheme type)

BioDiesel(palm type)	Procedure A	Procedure B	Procedure C
100	174.5	180.5	178
70	92	92	92
50	80	80	80
30	72	72	72
20	70	70	70
10	68	68	68
5	66	66	66
0	64.5	64.5	64.5

Table 7. Flash point by blend ratio of biodiesel and standard diesel (pen scheme type)

BioDiesel(soy type)	Procedure A	Procedure B	Procedure C
100	180	-	180
70	92	92	92
50	80	80	80
30	72	72	72
20	70	70	70
10	68	68	68
5	66	66	66
0	64.5	64.5	64.5

바이오 디젤 혼합물의 오픈식 인화점과 연소점(ASTM international, 2005; KATS, 2007)

일반디젤

연소점의 측정방식은 태그밀폐식과 클리브랜드 오픈방식이 있다. 태그방식의 경우는 알콜류에 주로 사용하고 있고, 클리브랜드의 경우는 유류의 연소점을 측정한다. Korea National Fire Agency(2008)에서는 인화점과 연소점의 차이를 약 10℃

정도라고 하고 있으나, 실제로는 물질의 특성에 따라 달라진다. 특히 혼합물의 경우 인화성 액체의 함유량과 온도에 따라서 인화되는 양에 따라서 달라지므로, 인화점과 연소점의 차이를 정의할 수 없다. 예를 들어 인화점이 낮은 물질과 높은 물질이 소량 함유되었을 때, 낮은 물질로 인해서 인화점이 낮은 온도에서 측정되고, 연소점이 높은 온도에서 측정되는 경우가 발생한다. 메탄올 10% 수용액의 경우 인화점은 있으나 연소점이 존재하지 않는다. 이는 메탄올 10%가 인화하고 난 후 물만 남기 때문에 연소점이 측정되지 않는 경우라고 할 수 있다. 본 실험에서 시판용 디젤 4종과 표준디젤의 인화점과 연소점을 클리브랜드 오픈식으로 측정해 본 결과 Table 8에 나타난 바와 같이 인화점과 연소점의 차이는 약 10°C 이상으로 확인되었다. 디젤이 혼합물이고, 제조사에 따라 성분의 차이와 실험에서 오차가 발생할 수 있으므로, 연소점과 인화점의 차이는 똑같지 않을 것이다. 실험에서 얻은 차이는 평균 16°C 정도로 확인 할 수 있었다.

Table 8. Commercial diesel flash point and fire point (cleveland open)

Oil Companies	COC Flash Point	COC Fire Point	Difference
G*	62	74	12
S*	58	78	20
O**-B***	62	76	15
S-***	102	118	16
S**	84	102	18

바이오디젤 혼합물

Table 9에 나타나 바와 같이 인화점의 경우 바이오디젤의 함유량에 따라 팜유 BD10, BD20과 대두유 BD30, B20에서 동일한 결과를 확인할 수 있었다. 또한 오픈식은 밀폐식과는 달리 열린 상태에서 일정하게 온도가 상승되므로 혼합물에 포함하고 있는 물질(인화성이 있는 물질)들이 시간에 따라 휘발될 수 있다. 그리고 인화점을 감지하는 방법에서 인화성 물질이 일정량(임계량) 이상 존재해야 불꽃에 의해서 인화점을 감지할 수 있다. 밀폐식보다 오픈식이 인화점을 감지하기 힘들고, 실험오차가 많이 발생할 수 있다. 본 실험에서는 이러한 실험오차를 최소화하기 위해서 측정결과가 4°C 이상 차이 나지 않을 때까지 실험횟수를 늘려서 실험을 하였다. 아울러 Fig. 3, 4는 바이오디젤 혼합물에 대한 클리브랜드 오픈방식으로 실험한 대두유와 팜유에 대한 인화점과 연소점에 대한 실험 결과이다.

Table 9. The flash point and fire point of the biodiesel mixture (cleveland open)

BioDiesel palm type	COC Flash	COC Fire	Difference	BioDiesel soy type	COC Flash	COC Fire	Difference
100	180	204	24	100	188	206	18
70	122	156	34	70	140	162	22
50	106	134	28	50	110	132	22
30	104	128	24	30	102	124	22
20	102	120	18	20	96	124	28
10	96	120	24	10	94	120	26
5	86	106	20	5	92	106	14
0	84	102	18	0	84	102	18

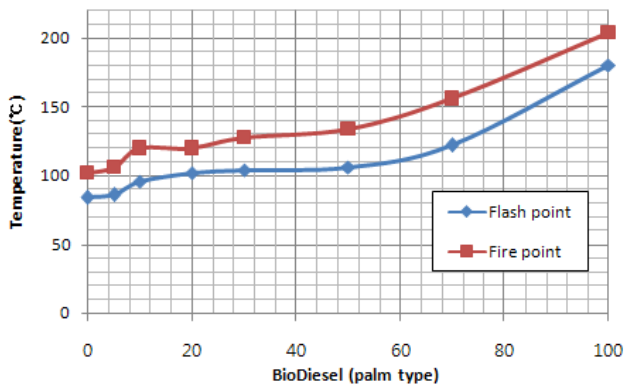


Fig. 3. Flash point and fire point of biodiesel mixture(cleve-land open-palm)

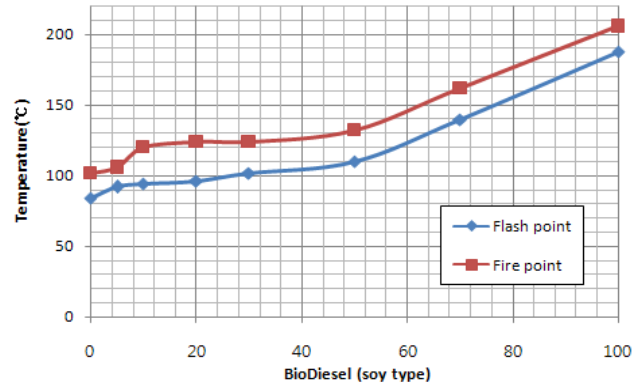


Fig. 4. Flash point and fire point of biodiesel mixture(cleve-land open-soy)

혼합위험성

BD5, BD10, BD20, BD100(팜유타입의 바이오디젤)에 관하여 외부물질의 혼합위험성에 대해서 실험을 진행하였다. 유류의 취급에 가장 문제 되는 것은 유류 저장시설에 유류를 이송하거나 새로운 유류로 교체할 때, 내부에 다른 종류의 유류가 남아서 혼유되는 경우가 발생하고, 자동차의 경우 주유과정에서 혼유가 발생하는 경우가 있다. 바이오디젤의 경우 제조과정에서 부산물로 메탄올이 생성된다. 이러한 메탄올을 제거하지 않는 경우 위험성이 증가할 수 있다. 이러한 혼유 또는 잔유물질에 의한 위험성을 확인하고자 하였다. 혼유된 물질은 자동차용 일반 가솔린과 시약 인화점을 측정하였고, 각각의 연소점도 함께 측정해서 외부물질의 혼합에 의한 위험성을 확인하였다.

바이오디젤혼합물과 일반가솔린

펜스키마르텐식으로 가솔린을 1%, 3%, 5%를 혼합하여 실험한 결과 3%와 5%의 경우 인화점이 40°C미만으로 펜스키마르텐식으로는 측정할 수 없었다.

Table 10에 나타난 바와 같이 1% 가솔린을 혼합하여 인화점을 측정해 본 결과 소량을 혼합했음에도 불구하고 인화점이 낮게 나왔고, 가솔린의 인화점을 측정 해본 결과 -20°C이하(신속평형방식으로 측정)가 나왔다. 또한 1%의 소량을 혼합했음에도 인화점이 낮아졌고, BD100는 180°C이상의 인화점을 가지고 있는데 1%의 가솔린을 첨가로 인화점이 130°C이상 하강하였다. 이 경우 단순히 인화점만으로 판단하면 제4류 제2석유류로 판단할 수 있을 것이다.

Table 10. Flash point of biodiesel mixture and 1% gasoline mixture

1% Gasoline(%)	Procedure A	Procedure B	Procedure C
BD 5	42	42	42
BD 10	44	44	44
BD 20	46	46	46
BD 100	54	52	56

그리고 Table 11에 나타난 바와 같이 가솔린이 첨가된 BD5와 BD100의 인화점의 차이가 크게 나지 않았다. 이것은 밀폐된 계에서 인화점이 낮은 물질이 혼합된 경우 인화점이 낮은 물질이 인화위험성을 증대시키는 것을 실험의 결과로 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 5에 나타난 바와 같이 태그 밀폐식에서 가솔린의 함량에 따른 바이오디젤 혼합물의 인화점 변화를 보면 5% 가솔린의 인화점은 약 8°C로 동일하게 측정되었고 BD100의 경우도 약 14°C정도 나와서 인화점이 바이오디젤의 함량보다 가솔린의 함유량에 영향을 크게 받는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Table 12에 나타난 바와 같이 BD100을 제외하고 오픈식으로 인화점을 확인해 본 결과 인화점이 비슷한 형태로 나타남을 확인할 수 있었다. BD100의 경우 1% 가솔린을 함유했을 때, 인화점이 높아지는 것을 확인하였고, Fig. 6을 살펴보면 밀폐식과 개방식의 인화점 차이를 비교하면 약 100°C정도 차이를 보이고 있다. 아울러 인화성이 강한 물질이 소량이 함유되었을 때, 밀폐식과 개방식 인화점의 차이가 크게 발생할 수 있었고, 만약 미지시료로 BD100 + 가솔린 1% 혼합물의 위험성을 판단할 때, 밀폐식으로 하면 제4류 제2석유류로, 개방식으로 하면 제3석유로 판단할 수 있고, 미지의 가연성액체 물질의 인화점을 측정방식에 따라서 위험성의 판단근거가 달라질 수 있다. 특히 혼합물의 경우 다양한 물질이 혼합되어있기 때문이다. 바이오디젤은 단일 물질로는 인화점이 높아서 위험성이 적지만, 소량의 물질(인화점이 낮은)이 혼합되어서 인화점이 낮아지면서 위험성이 커진다. 인화점이 낮아진다는 것은 외부의 점화원에 노출 시 화재 위험성이 증가한다는 것이다.

Table 11. Flash point of biodiesel mixture and gasoline mixture (tag sealing type)

Gasoline(%)	BioDiesel5	BioDiesel10	BioDiesel20	BioDiesel100
1	42	44	46	62
3	20	22	24	20
5	8	8	8	14

Table 12. Flash point of biodiesel mixture and gasoline mixture (cleveland open)

gasoline(%)	BioDiesel5	BioDiesel10	BioDiesel20	BioDiesel100
1	74	76	82	162
3	50	50	56	60
5	40	40	42	46

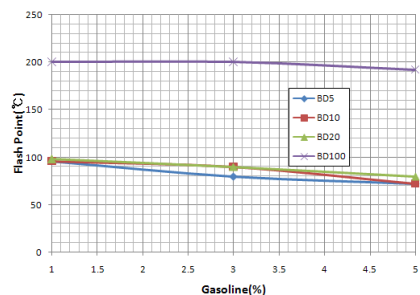
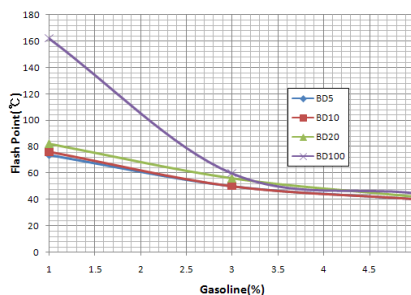
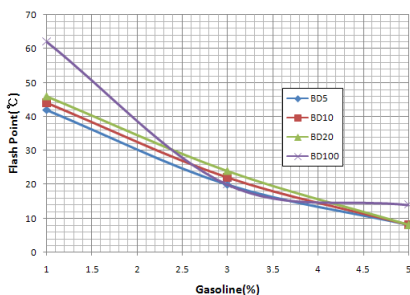


Fig. 5. Flash point of biodiesel mixture and gasoline mixture (tag sealing type)

Fig. 6. Flash point of biodiesel mixture and gasoline mixture (cleveland open)

Fig. 7. Fire point by mixing ratio of biodiesel and standard diesel

또한 Table 13에 나타나 바와 같이 혼합물의 연소점을 측정된 결과 BD100을 제외하고 연소점이 100°C이하로 측정되었고, BD100의 경우 가솔린을 첨가하지 않았을 때, 연소점(204°C)과 비슷하게 나왔다. 아울러 Fig 7을 살펴보면 BD100을 제외하고는 가솔린의 첨가로 인해서 연소점이 낮아지는 경향을 보이거나 크게 낮아지지 않는 것을 확인할 수 있었다.

Table 13. Fire point of biodiesel mixture and gasoline mixture (clevealand open type)

Gasoline(%)	Bio Diesel 5	Bio Diesel 10	Bio Diesel 20	Bio Diesel 100
1	96	96	98	200
3	80	90	90	200
5	72	72	80	192

바이오디젤 혼합물과 메탄올

바이오디젤의 제조공정에서 반응 생성물로 메탄올이 발생하고, 발생한 메탄올을 정제 과정을 거쳐 바이오디젤 완제품을 생산한다. 이러한 과정에서 소량의 메탄올이 바이오디젤에 남아있는 경우, 잔류하고 있는 메탄올로 인해서 인화점이 낮아져 위험성이 증대될 수도 있기 때문에 바이오디젤에 소량의 메탄올을 혼합해서 인화점(밀폐식, 개방식)과 연소점의 변화를 측정하였다. Table 14와 Fig. 8, 9을 살펴보면 밀폐식의 경우 5%에서는 메탄올의 인화점까지 떨어지는 것을 확인하였고, 오픈식에서는 1%에서의 인화점과 바이오디젤의 인화점의 차이가 나지 않았다. 그리고 연소점은 Fig. 10에 나타난 바와 같이 메탄올의 첨가와 관련하여 일정한 결과를 얻었다.

Table 14. Biodiesel+methanol mixture fire point

Methanol(%)	Flash point (closed)	Flash point (open)	Fire point (open)
1	36	184	202
3	25	72	202
5	14	42	202

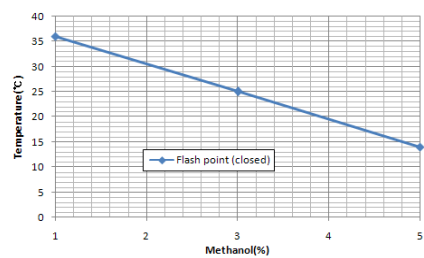
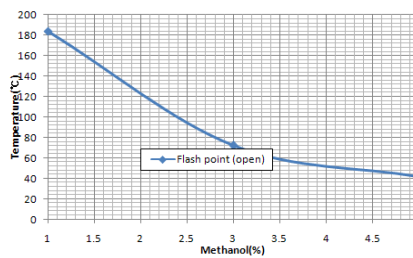
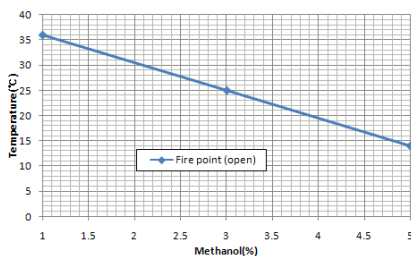


Fig. 8. Flash point by blend ratio of bio-diesel and standard diesel. (tag closed type)

Fig. 9. Flash point by blend ratio of bio-diesel and standard diesel.(cleve-land open type)

Fig. 10. Fire point by mixing ratio of bio-diesel and methanol (cleve-land open type)

결과 및 고찰

태그밀폐식과 펜스키마텐스식의 결과 비교

태그밀폐식과 펜스키마텐스식은 모두 가장 대표적인 밀폐식 인화점 측정 방식이다. 차이점은 교반과 온도상승속도 일 것이고, 물질의 경우 다양한 성질을 가지고 있다. 가장 대표적인 성질은 흘러가는 정도를 나타내는 점도 일 것이다. 점성이 높은 물질의 경우 외부에서 열을 가하면 점도와 물질의 고유의 열전달계수에 의해서 열이 전달된다. 일반적으로 점도가 낮은 물질 보다 높은 물질의 경우 온도 전달이 쉽지 않고, 점도가 높은 물질을 용기에 담아 놓고 온도를 가하면 대류현상이 쉽게 일어나 지 않아서 열이 많이 축적될 가능성이 높다. Table 15, 16, 17에 나타난바와 같이 동일 시료를 가지고 인화점을 측정해 본 결과 펜스키마텐스식이 태그 밀폐식보다 약 2°C 이상 높은 결과를 얻었다.

Table 15. Comparison of flash point between pens closed and pensky-martens (palm type)

Oil Companies	Pensky-Martens(Procedure A)	Tag Closed
G*	44.5	42
S*	44.5	44
O**_B***	46.5	44
S-***	78.5	74
S***	64.5	62

Table 16. Comparison of flash point between pens closed and pensky-martens (palm type)

BioDiesel (palm type)	Pensky-Martens (Procedure A)	Tag Closed
100	178	
70	92	
50	80	78
30	72	72
20	70	68
10	68	66
5	66	64
0	64.5	62

Table 17. Comparison of flash point between pens closed and pensky-martens (soy type)

BioDiesel (soy type)	Pensky-Martens (Procedure A)	Tag Closed
100	180	-
70	92	-
50	80	78
30	72	70
20	70	68
10	68	66
5	66	64
0	64.5	62

그 이유로는 물질을 교반함으로써 온도 구배가 일정하게 되므로 태그밀폐식보다 열전달이 빨라져 시료에 전달되는 열에너지 차이가 발생하고, 태그방식보다 조금 높게 인화점이 감지되는 것으로 판단할 수 있다. 그러나 그 차이는 크게 발생하지 않았다. “위험물안전관리법”(Korea National Fire Agency, 2008)에서는 인화점이 80°C 이상인 경우 클리브랜드오픈식으로 측정하는 것을 원칙으로 한다.

시험방법별 인화점 및 연소점 비교

Table 18, 19은 각각의 시험방법별 인화점과 연소점의 차이를 비교해 본 결과로서 태그 밀폐식과 펜스키마르텐식의 인화점은 약 2°C정도 차이를 보였고, 밀폐식으로 측정한 시험결과는 『위험물안전관리에 관한 세부기준』(Korea National Fire Agency, 2008)에서 제시한 설정온도와 측정온도 차이가 2°C를 초과하지 않을 때, 그 온도를 인화점으로 인정하는 기준에 충족함을 볼 수 있었다.

Table 18. The flash point and fire point of the biodiesel mixture (cleveland open, palm type)

BioDiesel(palm type)	COC Fire	COC Flash	Pensky-Martens	Tag Closed
100	204	180	178	-
70	156	122	92	-
50	134	106	80	78
30	128	104	72	72
20	120	102	70	68
10	120	96	68	66
5	106	86	66	64
0	102	84	64.5	62

Table 19. The flash point and fire point of the biodiesel mixture (cleveland open, soy type)

BioDiesel(soy type)	COC Fire	COC Flash	Pensky-Martens	Tag Closed
100	206	188	180	-
70	162	140	92	-
50	132	110	80	78
30	124	102	72	70
20	124	96	70	68
10	120	94	68	66
5	106	92	66	64
0	102	84	64.5	62

또한 Fig. 11, 12에 나타난 바와 같이 실험결과 오픈식과 밀폐식의 인화점의 차이는 20°C 이상이 되는 것으로 나타났다. 아울러 단일 물질이 아니라 혼합물질이라 일정하게 측정이 되지 않았고, BD 100의 경우 펜스키마르텐식과 클리브랜드오픈식의 인화점 차이가 크게 나지 않는 반면 BD 70이하에서는 두 시험 방법 간의 인화점 차이가 크게 발생하는 것을 알 수 있었다.

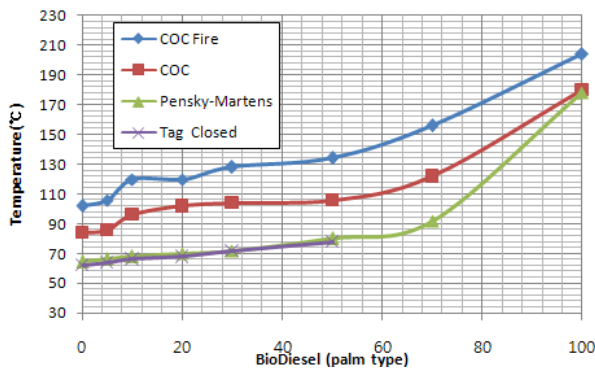


Fig. 11. Comparison of flash point and fire point by mixing ratio of biodiesel and standard diesel

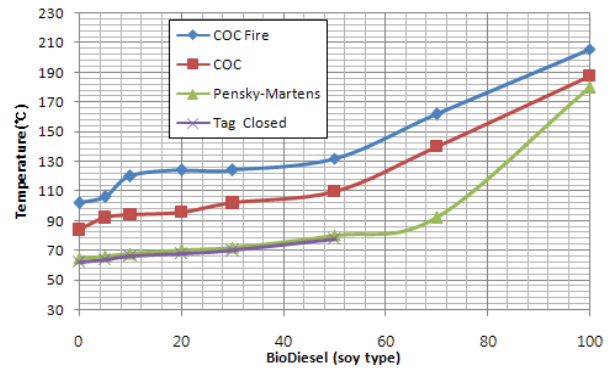


Fig. 12. Comparison of flash point and fire point by mixing ratio of biodiesel and standard diesel

혼합위험성

바이오디젤혼합물과 일반가솔린

1% 가솔린을 혼합하여 인화점을 측정해 본 결과 소량을 혼합했음에도 불구하고 인화점이 낮게 나왔고, 가솔린의 인화점을 측정 해본 결과 -20°C이하(신속평행방식으로 측정)가 나왔다. 또한 180°C이상의 인화점을 가지고 있는데 1%의 가솔린을 첨가로 인화점이 130°C이상 하강하였다. 이 경우 단순히 인화점으로만 판단하면 제4류 제2석유류로 판단할 수 있을 것이다. 아울러 혼합물의 연소점을 측정한 결과 BD100을 제외하고 연소점이 100°C이하로 측정되었고, BD100의 경우 가솔린을 첨가하지 않았을 때, 연소점(204°C)과 비슷하게 나왔다.

바이오디젤 혼합물과 메탄올

밀폐식의 경우 5%에서는 메탄올의 인화점까지 떨어지는 것을 확인하였고, 오픈식에서는 1%에서의 인화점과 바이오디젤의 인화점의 차이가 나지 않았다. 그리고 연소점은 메탄올의 첨가와 관련하여 일정한 결과를 얻었다.

결론

현재 대체 에너지원으로 사용하고 있는 신규물질인 바이오디젤과 일반디젤의 위험성을 실험적인 방법으로 비교 분석 해 본 결과 먼저 혼합물의 인화 위험성에 대한 실험결과분석으로 일정비율(부피)로 혼합했을 때, 혼합물의 인화점은 일반디젤의 함량에 따라 결정되는 경향을 보였다. 인화점이 64.5°C인 일반디젤을 기준으로 했을 때, 바이오디젤이 70%함유된 물질의 인화점은 약 92°C로 확인되었고, 가솔린과의 바이오디젤 또는 바이오디젤 혼합물의 혼유시 인화점이 낮아지는 경향을 확인 하였다. 아울러 인화점과 연소점의 차이는 약 20~30°C정도로 확인되었고, 소량의 가솔린 또는 메탄올의 혼합시 인화점은 낮아지나 연소점은 기존의 혼합물의 연소점과 유사하다는 것을 확인하였다. 향후 본 연구에서 얻은 실험 결과는 기존의 “위험물안전관리법”(Ministry of Trade Industry and Energy, 2017)의 위험물 판정 기준에 대한 세부내용에 대한 실효성 확보 및 위험물 판정의 신뢰성 및 재현성 확보를 할 수 있을 것으로 판단되며, 인화성 혼합물에 대한 실험적 연구를 통해서 혼합물에 대한 위험성 판정 기준을 확인함으로써 소방현장에서 단속되는 인화성 액체 대한 실험적 판정 기준에 대한 참고적인 자료를

제공할 수 있을 것이다. 아울러 본 연구로 시험방법별 실험에 대한 노하우를 축적한다면 위험물의 위험성 평가 연구에 있어 기초 자료이자 위험물 판정 관한 연구의 기반으로 활용될 수 있기를 기대한다.

References

- [1] ASTM international (2005). Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals. ASTM E659-78, U.S.
- [2] ASTM international (2006). Standard Test Method for Flash Point by Pensky-martens Closed Cup Tester. ASTM D93-10, U.S.
- [3] ASTM international (2013). Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals(Vapors and gases). ASTM E 681-04, U.S.
- [4] KATS (2007). Paints and Varnishes - Determination of Non-volatile Content of Paints, Varnishes and Paints and Varnish Binders”, KS M ISO 3251, Korea.
- [5] KATS (2007). Test Method for Flash Point and Burning Point - Cleveland Open Cup Test Method. KS M ISO 2592, Korea.
- [6] KATS (2008). Crude Oil and Petroleum Product Flash Point Test Method - Tag Closed Test Method. KS M 2010, Korea.
- [7] KATS (2009). Test Methods for Paints and Related Materials. KS M 5000, Korea.
- [8] Kim, H.Y. (2008). “Physicochemical properties of thinner and its effects on reproductive system in rats.” Korea Occupational Hygiene Association, Vol. 18, No. 3.
- [9] Korea National Fire Agency (2008). Detailed Criteria for Hazardous Material Safety Management.
- [10] Korea Occupational Safety and Health Agency (2004). Technical Guidance on the Explosion Limit Estimation of Combustible Gas and Vapor Mixtures KOSHA CODE D-18.
- [11] Korea Occupational Safety and Health Agency (2010). Risk Assessment Report for Chemical Accident Prevention and Cause Identification.
- [12] Ministry of Trade Industry and Energy (2017). Petroleum and Petroleum Alternative Fuel Business Act.