

바이오디젤 혼합물의 함량변화에 따른 열적 특성에 대한 실험적인 연구

Experimental Study on the Thermal Characteristics According to the Content Change 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: To identify and evaluate the risk of chemical fire causative substances by using thermal analysis methods (DSC, TGA) for the hazards and physical property changes that occur when newly used biofuels are mixed with existing fuels. It is to use it for identification and evaluation of the cause of fire by securing data related to the method and the hazards of the material according to it. **Method:** The research method used in this experiment is the differential scanning calorimeter (DSC: Difference in heat flux) through quantitative information on the caloric change from the location, shape, number, and area of peaks. flux) was measured, and the weight change caused by decomposition heat at a specific temperature was continuously measured by performing thermogravimetric analyzer (TGA: Thermogravimetric Analyzer). **Result:** First, in the heat flux graph, the boiling point of the material and the intrinsic characteristic value of the material or the energy required for decomposition can be checked. Second, as the content of biodiesel increased, many peaks were identified. Third, it was confirmed through analysis that substances with low expected boiling points were contained. **Conclusion:** It was shown that the physical risk of the material can be evaluated by using the risk of biodiesel, which is currently used as a new energy source, through various physical and chemical analysis techniques (DSC + TGA). In addition, it is expected that the comparison of differences between test methods and the accumulation and utilization of know-how on experiments in this study will be helpful in future studies on physical properties of hazardous materials and risk assessment of materials.

Keywords: Differential Scanning Thermal Analysis, Thermogravimetric Analysis, Heat Flux, Temperature Rise rate, Heat of Decomposition, Boiling Point, Mass Loss Rate, Mixed Compound, Flammable Liquid, Hazardous Material Safety Management, Glass Transition Temperature, Enthalpy

Received | 3 July, 2023

Revised | 17 August, 2023

Accepted | 21 August, 2023

 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.

요약

연구목적: 신규로 사용되는 바이오연료를 기존 연료와 혼합하여 사용하는 경우 발생하는 위험성과 물성 변화를 열분석 방법(DSC, TGA)을 사용하여 화학 화재의 원인물질의 위험성을 확인하고, 평가할 방법과 그에 따른 물질의 위험성 관련 데이터를 확보함으로써 화재 원인 감식과 감정에 활용하기 위함이다. **연구방법:** 본 실험에 사용된 연구 방법으로는 시차주사열량계(DSC : Differential Scanning Calorimeter)에 의하여 피크의 위치, 모양, 개수, 피크의 면적으로부터 열량 변화의 정량적인 정보를 통하여 열유속 차이(Difference in heat flux)를 측정하였고, 열중량분석(TGA : Analyzer)을 시행함으로써 특정한 온도에서 분해열 등에 의해 발생한 무게 변화를 연속적으로 측정하였다. **연구결과:** 먼저 열 유속의 그래프에서 물질의 끓는점과 물질이 가지고 있는 고유 특성치 또는 분해에 필요한 에너지를 확인할 수 있다. 둘째 바이오디젤의 함량이 증가할수록 많은 피크를 확인할 수 있었다. 셋째 비점이 낮은 물질들이 함유하고 있다는 것을 분석 결과로 확인할 수 있었다. **결론:** 현재 새로운 에너지원으로 사용되고 있는 바이오

디젤의 위험성을 다양한 물리·화학적 분석기법(DSC+TGA)을 통하여 사용함으로써 물질의 물적 위험성을 평가할 수 있음을 보여주었다. 아울러 본 연구의 시험방법별 차이의 비교와 실험에 대한 노하우를 축적하고 활용한다면 향후 위험물의 물성 연구와 물질 위험성 평가 연구에 있어 도움이 되리라 기대한다.

핵심용어: 시차주사 열분석, 열중량 분석, 열 유속, 온도상승 속도, 분해열, 끓는점, 무게 감량, 혼합화합물, 가연성액체, 위험물안전관리법, 유리전이온도, 엔탈피

서론

바이오디젤의 연료로서의 특성

바이오디젤은 석유 기반인 경유의 대안으로 식물성기름이나 동물성 지방과 같이 재생 가능한 자원을 바탕으로 제조된다. 화학적으로 에스터 교환반응(Transesterification Exchange reaction)을 통해 긴 지방산 고리를 가진 단일 알킬 에스터 혼합물인 바이오디젤은 식물성기름과는 달리 경유와 매우 비슷한 연소특성을 가지기 때문에 현재 사용 중인 대부분의 경유를 (C_nH_{2n}) 대체할 수 있다. 또한 바이오디젤은 일반적으로 $150^{\circ}C$ 의 인화점을 가지고 있어서 경유의 인화점인 $64^{\circ}C$ 에 비해 불이 잘 붙지 않고 더구나 인화점이 $-45^{\circ}C$ 인 휘발유보다는 안정적이며, 경유와 달리 미생물로 분해되며 독성이 없고 연료로서의 연소 시 독성이나 기타 배출물들이 현저하게 적으며 에스터 교환과정에서의 부산물로 화장품에 핵심적으로 사용되는 글리세롤을 생성한다. 그러나 바이오디젤은 현재 비점, 인화점, 발화점, 연소한계, 무게 감량 비율, 비휘발성 구성비 등이 체계적으로 정립되어 있지 않아 이에 한 실험적 연구가 필요하다.

연구 배경 동향

2002년 5월 24일 BD 20이 국내에 공식적으로 시범 도입된 이래, 2006년 7월 1일에는 모든 자동차용경유에 바이오디젤이 0.5% 혼합되었고, 2008년부터 매년 0.5%씩 혼합률을 증가하여 사용하고 있다. 바이오디젤은 동식물성 기름을 에스터화하여 경유와 물성이 유사한 연료로 변환한 것으로서 석유대체에너지라는 장점, 디젤 차량에서 배출되는 대기오염물질인 총탄화수소(THC : total petroleum Hydrocarbon), 입자 오염물질(PM : Particulate matters), CO, SOx의 저감, 그리고 온실가스인 이산화탄소의 저감이라는 차원에서 국내외적으로 보급이 확대되고 있다. 아울러 바이오디젤은 기존의 경유와 물리, 화학적 특성이 유사하며 경유와 비교해 공해가 적은 친환경적인 대체 에너지로서 일반디젤 차량과 주유소에서 바로 사용할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 바이오디젤은 원료비가 총생산비의 70~80%로 가장 큰 비중을 차지하고 있으며 생산량이 급속하게 증가함에 따라 안정적인 원료유 확보 및 원유가와 비례한 가격 상승의 문제가 발생되고 있다는 문제점이 있다. 이를 해결하는 방안으로 유리지방산 함량이 높은 저가의 저급유지(폐식용유, Soapstock, Trapped Grease, Lard, Tallow)를 이용한 공정 개발이 연구되고 있고, 저급유지뿐 아니라 안정적인 원료유 확보를 위해 자트로파 같은 비식용 작물의 해외 플랜테이션도 진행되고 있다(Lee, 2020; Kim, 2018; Yoon et al., 2020). 현재 탄소 저감 및 신규 에너지원 확보를 위해 다양한 물질들을 합성해서 대체 연료로 사용하고 있다. 그중에서도 가장 대표적인 물질은 동식물성 유지를 가공해, 현재 사용하고 있는 디젤유를 대체해서 사용하고 있다. 이러한 물질의 연소 특성에 대한 선행연구로서 연구의 동향을 살펴보면 “바이오디젤 혼합물의 인화 및 연소 위험성에 관한 연구”에서 인화점, 연소점, 발화점 등에 관한 연구가 진행되었고, “바이오디젤 혼합물의 가열잔분 측정과 폭발한계 측정을 통한 발화 및 폭발 위험성에 관한 연구”에서 비휘발성 물질 및 폭발한계에 관한 연구가 진행되었다(Kim et al., 2020; 2021; 2022).

연구 범위 및 목적

연구의 목적으로는 현재 대체 연료로 사용하고 있는 바이오디젤과 표준디젤의 혼합물의 물성 위험성을 ASTM E 681-04 과 ASTM E659-78을 참조하여 실험을 진행하였고, 사용된 측정 장비는 위험물안전관리법의 위험물별 성상 확인시험의 종류 및 항목에 나와 있는 시차주사열분석(DSC, Differential Scanning Calorimetry : Setline DSC/DSC+, France)과 열 중량 분석법(TGA, Thermogravimetric Analysis : TGA Q500, USA) 방식의 시험방법으로(ASTM international, 2005; 2016; 2020) 혼합물의 물성을 확인하고 화재 원인물질의 감식과 감정에 참고 자료로 활용하고자 함이다. 또한 신규로 사용되는 바이오연료의 혼합물의 위험성을 실험적인 방법으로 평가함으로써 물질의 위험성을 평가하고자 했으며, 기존 연료와 혼합하여 사용하는 경우 발생하는 위험성과 물성 변화를 실험해 고찰하려고 한다. 아울러 본 연구의 범위 및 내용으로는 물질의 열 유속과 질량 변화를 측정함으로써 물질의 열적 물성 특성을 확인 비교하고자 한다.

실험 방법 및 재료

현재 바이오디젤은 단일 물질보다 기존의 일반디젤과 혼합한 형태로 사용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 두 가지 표준디젤(SD : Standard diesel)에 유지류(Palm oi 및 Soybean oil)를 부피별로 혼합한 바이오디젤(BD : Bio diesel)을 가지고 실험을 진행하였고, 표준디젤 시료의 경우 시판 중인 제품이 아니라 제조사에서 증류한 후 시판하기 전 첨가제를 혼합하지 않은 시료이며, 이것은 탄소수가 높은 탄화수소 계열의 물질들이 함유된 상태이고, 제조된 바이오디젤의 경우는 유지류를 부피별로 첨가한 상태이므로 비교적 탄소수가 낮은 탄화수소와 유지류를 구성하는 고유한 다양한 물질이 함유된 상태이다. 특히 국내 제조사인 G○, S○, Oil-○○○○, S-○○○중 본 논문에서는 선행연구에서 실험되고 디젤의 인화점이 40°C 이상으로 석유 및 석유 대체 사업법에서 제시하는 규정을 만족하는(인화점 44°C) S○제품을 선정하여 실험을 진행하였다. 표준디젤을 이용한 바이오디젤 혼합방법은 Table 1과 같이 부피를 기준으로 36개의 시료를 만들어 실험하였다. Table 2는 바이오디젤 혼합방법 및 상용 여부를 나타낸 것이다.

Table 1. Biodiesel type and mixing method

Target Substance	Biodiesel(BD) 2type, Petrodiesel(PD), (BD : Palm oil type, Soybean oil type)
Mixture Method	Biodiesel(X) + Diesel(100-X), [X= 5, 10, …100](vol%)

Table 2. Biodiesel mixing method and commercial use

Product Name	BD	PD	Commercial availability
BD100	100	0	Research use
BD70	70	30	-
BD50	50	50	Illegal to use
BD30	30	70	-
BD20	20	80	Related research
BD10	10	90	-
BD5	5	95	Some use
BD0	0	100	Commercial Products

실험분석

시차주사 열량계를 이용한 열 유속 분석

Fig. 1은 시차주사 열량계이며(DSC, Differential Scanning Calorimetry : Setline DSC/DSC+, France), 시차주사 열분석은 Sample과 Reference furnace에 공급된 보상 에너지로부터 얻은 온도, 열량 변화 데이터로부터 시료의 물리적 성질을 알 수 있고, 이때 피크의 위치, 모양, 개수 등으로부터 정량적인 정보들을 얻을 수 있으며 피크의 면적으로부터 열량 변화의 정량적인 정보를 다음과 같은 식에 의해 얻을 수 있다. 즉 시차주사 열량계 곡선의 피크의 크기는 엔탈피 변화와 직접 비례한다.

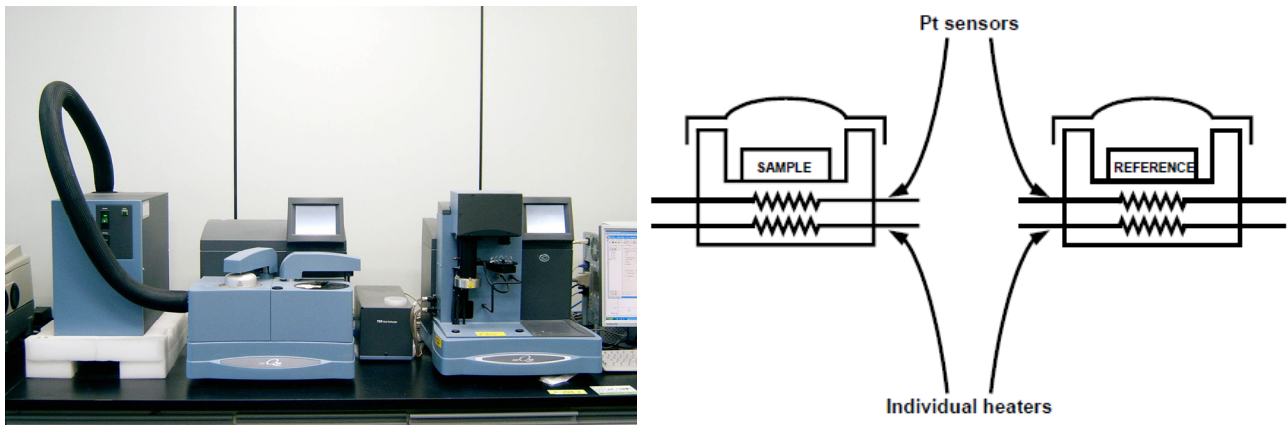


Fig. 1. Differential scanning calorimetry device (Set line DSC/DSC+, France)

특히 시료가 고분자 물질인 경우에는 매우 중요한 정보들을 얻기에 유용하다. 본 실험에서 시차주사 열분석에 사용된 시료는 BD 0, 5, 20, 50, 100이다. 분석 조건은 측정 온도 범위 $-70\sim 400^{\circ}\text{C}$, 온도상승 속도 5, 10, $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 각각 단일시료를 분석하였다. Table 3은 시차주사 열량계를 이용하여 실험을 수행하기 위한 팜유와 대두유에 대한 표준디젤 시료로 온도 변화에 대한 비점 및 분해열 결과이다. 그리고 Fig. 2는 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서 표준디젤 시료의 끓는점 및 분해열의 결과이며, Fig. 3은 각 상승 온도(5, 10, $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 별 표준디젤 시료의 비점 및 분해열의 종합 비교 결과이다.

Table 3. Boiling point and heat of decomposition results for temperature change for standard sample

Classification	Heating rate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	T (Boiling point, $^{\circ}\text{C}$)	ΔH (Heat of decomposition, J/g)
PD	5	291.91	153.3
	10	285.90	154.3
	20	207.45	149.5

먼저 팜유(Palm oil type)와 대두유(Soybean oil type)의 표준디젤 시료의 상승속도에 대한 온도상승률을 나타낸 결과인 Table 3과 Fig. 2를 살펴보면 BD 0, 즉 표준디젤 시료의 경우 1개의 특성 피크를 확인할 수 있었고, 온도상승 속도 5, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 은 유사한 경향을 나타내고 있으며, $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 경우 높은 온도상승 속도로 인해서 피크가 명확하게 나타나지 않

았다. 그 이유는 초기 높은 승온속도로 인해 열전달이 잘 안되었기 때문으로 판단된다. 또한 비점은 20°C/min을 제외하고는 유사한 형태를 보여주고 있다.

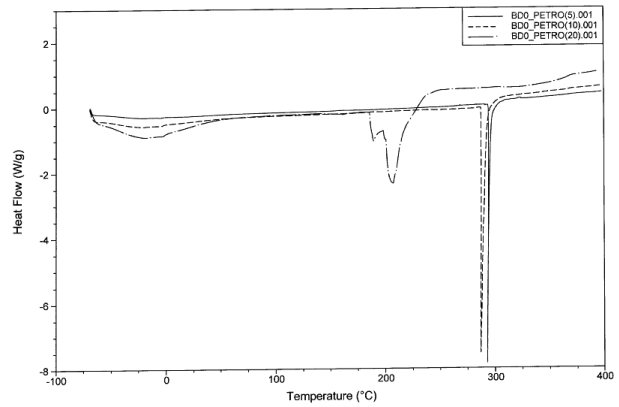
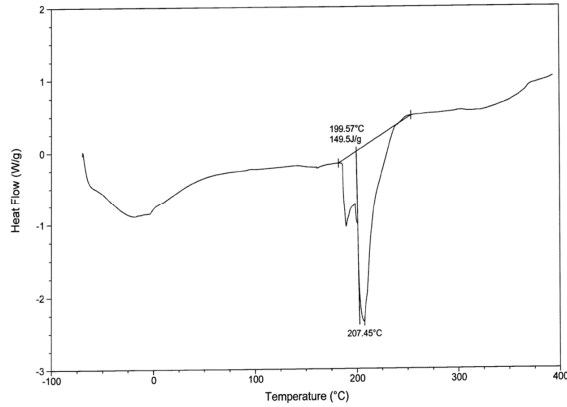


Fig. 2. Standard diesel heat flux measurement result (20°C/min) **Fig. 3.** Comparison of standard diesel heat flux measurement results (5, 10, 20°C/min)

시차주사 열량계를 이용한 팜유(Palm oil type)의 측정 결과 분석

먼저 Fig. 4(a)의 측정 결과를 살펴보면 BD5, 20°C/min에서는 높은 온도상승 속도와 낮은 탄화수소 계열의 물질들이 함유되어 있어 피크가 명확하게 나타나지 않아 측정 불가로 나타났으며, Fig. 4(b)는 BD20, 20°C/min에서 비점 -7.25°C, 299.01°C, 분해열 28.50 J/g, 116.1 J/g로 나타났다. Fig. 4(c)는 BD50, 20°C/min에서 비점 -44.4°C, 6.50°C, 287.57°C, 350.56°C, 분해열 22.86 J/g, 74.15 J/g, 243.4 J/g, 21.05 J/g로 나타났다. 또한 Fig. 4(d)를 살펴보면. BD100, 20°C/min에서 비점 -52.72°C, -31.54°C, 12.23°C, 370.53°C, 분해열 14.33 J/g, 49.93 J/g, 68.24 J/g, 162.7 J/g로 나타났다. 이상을 종합해서 살펴보면 표준디젤 대비 비점과 분해열이 상승하고 있음을 나타내고 있으며 피크의 수도 팜유 BD 100의 경우 4개의 피크를 확인할 수 있었다. Fig. 5는 온도 상승 속도(5, 10, 20°C/min) 별 팜유에 대한 종합 Heat flux 비교 결과이다.

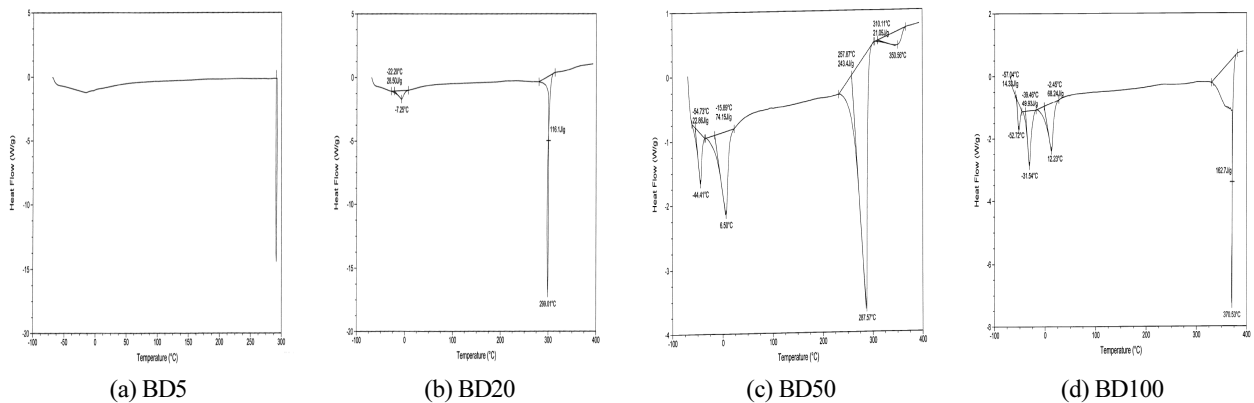


Fig. 4. Comparison of heat flux measurement results of palm oil type at 20°C/min

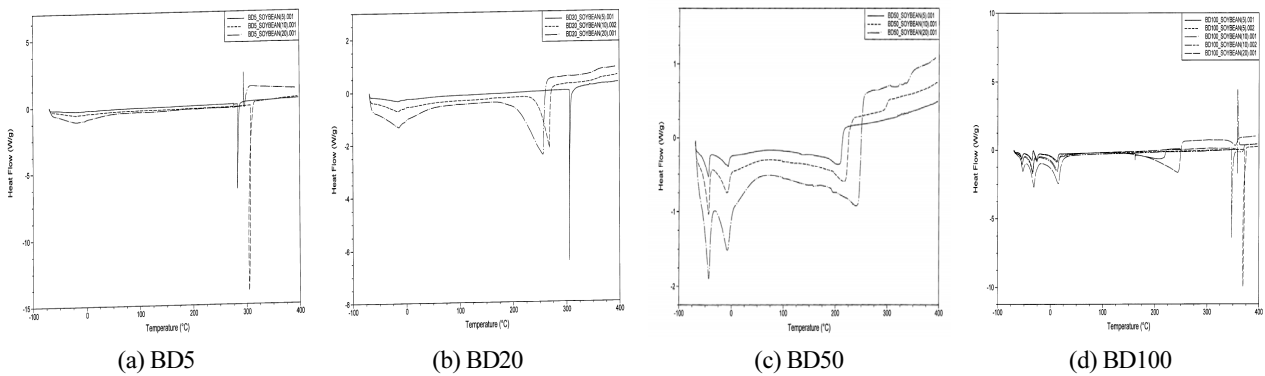


Fig. 5. Comparison of heat flux measurement results (Palm oil type ; 5, 10, 20°C/min)

시차주사 열량계를 이용한 대두유(Soybean oil type)에 대한 측정 결과 분석

Fig. 6(a)은 대두유로서 팜유와 마찬가지로 BD5, 20°C/min에서 높은 온도상승 속도로 인해서 피크가 명확하게 나타나지 않았고 이로 인해 끓는점 및 분해 온도를 측정할 수 없었다. 또한 Fig. 6(b)은 BD20, 20°C/min에서 열 유속 측정 결과로서 비점 -13.96°C, 256.22°C, 분해열 83.04J/g, 301.6 J/g로 측정되었으며, Fig. 6(c)은 BD50, 20°C/min에서 열 유속 측정 결과로서 비점 -43.16°C, -7.71°C, 243.53°C, 분해열 29.64 J/g, 27.90 J/g, 134.7 J/g로 측정되었다. Fig. 6(d)은 BD100, 20°C/min에서 열 유속 측정 결과로서 비점 -52.66°C, -31.49°C, 14.79°C, 243.68°C, 354.08°C, 분해열 12.22 J/g, 45.91 J/g, 86.04 J/g, 312.9 J/g, 21.13 J/g로 측정되었다. 이상의 결과를 종합해 보면 팜유 분석 결과와 마찬가지로 대두유의 분석 결과도 표준 디젤 대비 비점과 분해열이 상승하고 있음을 나타내고 있으며 피크의 수도 팜유 BD100의 경우 5개의 피크를 확인할 수 있었다. 아울러 다중 흡열피크가 나타날 수 있는 이유로는 팜유와 마찬가지로 첫째 두 가지 이상의 서로 다른 종류의 결정 소재가 있을 때이고, 둘째로 한 결정이 서로 다른 결정형태(Morphology)를 가질 경우라고 판단되며, 비점이 낮은 물질들이 함유하고 있다는 것을 분석 결과로 확인할 수 있었다. 즉 흡열반응 부분에서 낮은 비점을 갖는 것을 볼 수 있었다. Fig. 7은 승온속도 (5, 10, 20°C/min) 별 대두유에 대한 종합 열유속 비교결과이다.

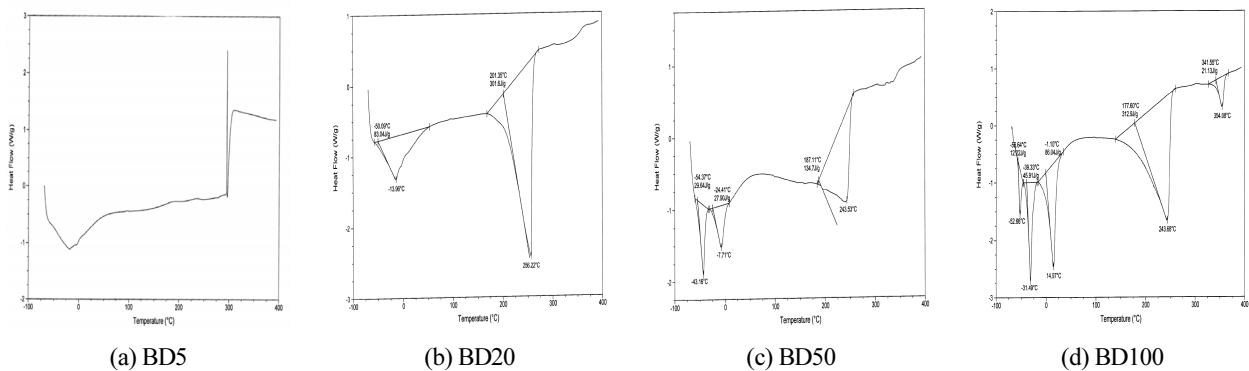


Fig. 6. Comparison of heat flux measurement results of soybean oil type at 20°C/min

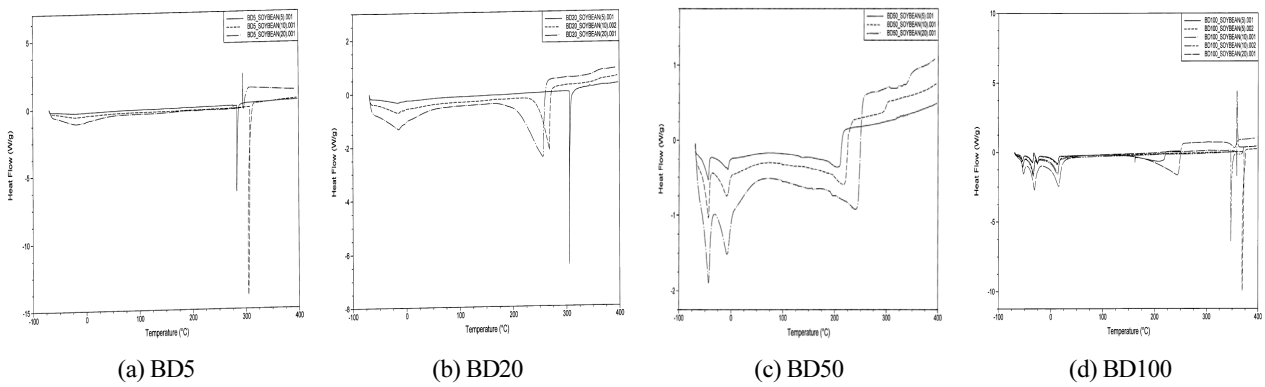


Fig. 7. Comparison of heat flux synthesis measurement results (Soybean oil type ; 5, 10, 20°C/min)

열중량 분석기를 이용한 질량 변화 열분석

Fig. 8은 열중량분석 장치로서(TGA, Thermogravimetric Analysis : TGA Q500, USA) 열중량분석은 특정한 온도에서 열분해나 분해 등에 의해 발생한 무게 변화를 연속적으로 측정할 수 있게 하는 분석법이다. Table 4는 열중량분석 장치를 이용하여 실험을 수행하기 위한 팜유와 대두유에 대한 표준디젤 시료로 온도증가에 따른 시료의 중량변화를 측정하여 측정 결과를 나타낸 것이다. 아울러 Fig. 9는 20°C/min에서 온도증가에 따른 시료의 중량변화를 측정하여 측정 결과를 나타낸 것이며 Fig. 10은 승온속도(5, 10, 20°C/min)별 표준디젤 시료의 온도증가에 따른 시료의 중량변화를 측정하여 비교 결과이다.

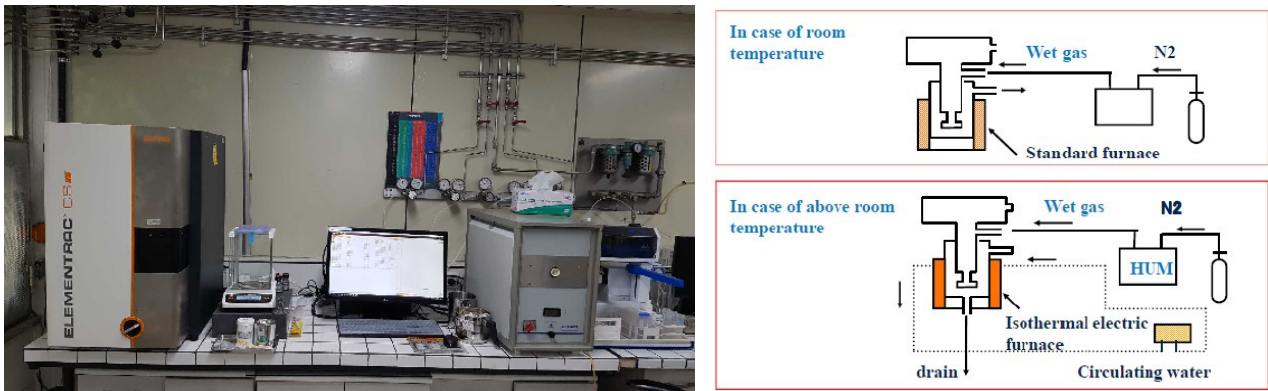


Fig. 8. Thermogravimetric analyzer and balance (TGA Q500, USA)

Table 4. Measurement result of measuring the weight change of the sample according to the temperature increase with standard diesel

Classification	Heating rate (°C/min)	Mass loss rate (%)	Temperature (°C)
PD	5	99.92	209.64
	10	100.0	226.68
	20	99.80	249.55

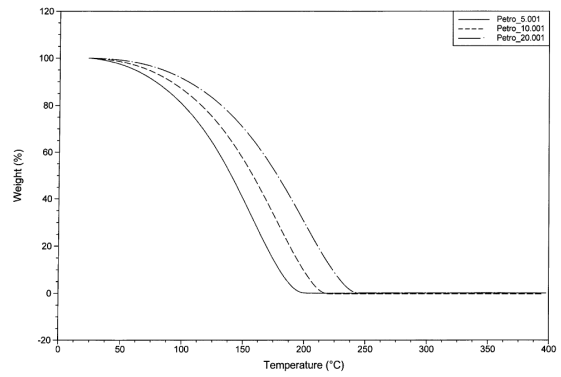
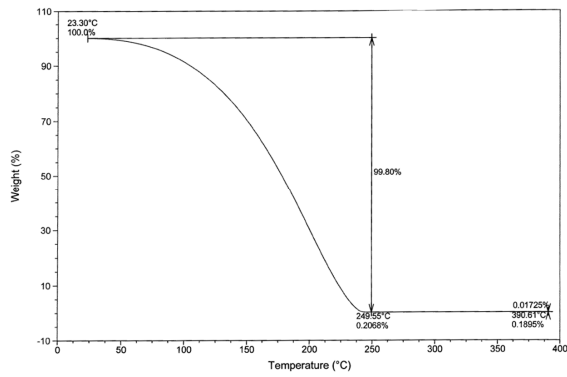


Fig. 9. Standard diesel thermogravimetric measurement result (20°C/min)

Fig. 10. Comparison of standard diesel thermogravimetry results (BD20-Palm oil type, 5, 10, 20°C/min)

열중량 분석기를 이용한 팜유(Palm oil type)의 측정 결과 분석

실험 결과를 살펴보면 거의 모든 시료가(팜유 및 대두유) 승온 속도가 증가함에 따라 질량의 변화율은 미미하게 나타났으며 또한 최대 열분해 온도가 증가함을 알 수 있었고, 200~270°C 사이에서 열분해가 완전히 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 또한 105±2°C에서 3시간 방치했을 때의 표준디젤 시료의 약 30% 정도(휘발분 70%), 바이오디젤의 경우 약 4% 정도로 측정되었고(Kim et al., 2022), 실험 결과를 종합적으로 판단해 보면 높은 온도에서 물리적 및 화학적 결합이 형성되거나 깨어짐의 결과로 질량 감소가 나타나고 있음을 알 수 있었다. 이런 과정들은 휘발성 생성물을 방출시키거나 반응 생성물을 형성할 수 있으며, 그 결과로서 시료 무게가 변하는 것을 알 수 있었다. 따라서 열중량분석 데이터는 이런 물질에 대한 열 응용의 결과로부터 나타나는 전이나 열역학, 반응 속도론을 연구할 뿐만 아니라 물질을 특성화하는 데에도 유용할 것이다. 먼저 Fig. 11(a)을 살펴보면 팜유인 BD5, 승온속도 20°C/min에서 분석 결과를 살펴보면 열분해 속도(질량 감소율) 100.0%, 그때의 분해온도 254.93°C로 분석되었다. 아울러 Fig. 11(b)을 살펴보면 팜유인 BD20, 승온속도 20°C/min에서 분석 결과를 살펴보면 열분해 속도(질량 감소율) 99.88%, 그때의 분해온도 260.31°C로 분석되었고, Fig. 11(c)을 살펴보면 팜유인 BD50, 승온속도 20°C/min에서 분석 결과 열분해 속도(질량감소율) 99.88%, 그때의 분해온도 260.31°C로 분석되었다. 또한 Fig. 11(d)을 살펴보면 팜유인 BD100, 승온속도 20°C/min에서 분석 결과 열분해 속도(질량 감소율) 99.72% 그때의 분해온도 277.35°C로 분석되었다. Fig. 12는 승온속도(5, 10, 20°C/min)별 팜유에 대한 종합 열분해 속도(질량 감소율)와 분해온도 비교 결과이다.

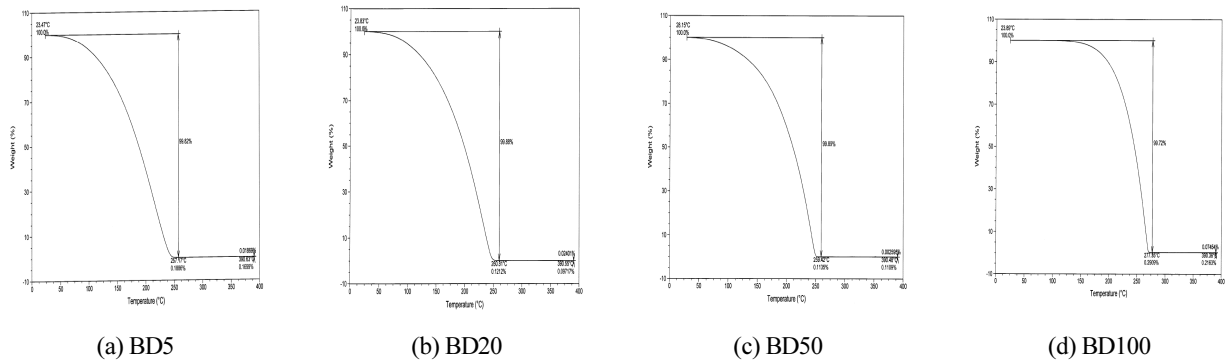


Fig. 11. Comparison of thermogravimetric measurement results of palm oil type at 20°C/min

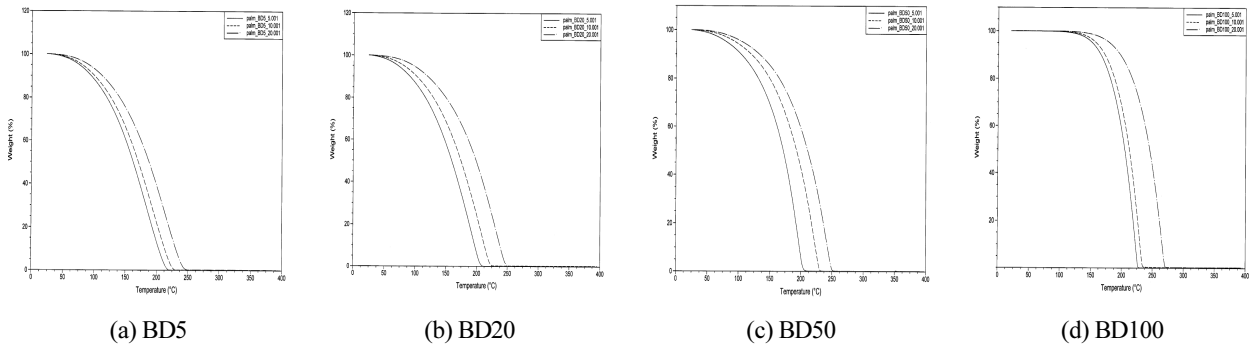


Fig. 12. Comparison of thermogravimetric measurement results (Palm oil type ; 5,10, 20°C/min)

열중량 분석기를 이용한 대두유(soybean oil type)에 대한 측정 결과 분석

Fig. 13(a)을 살펴보면 대두유인 BD 5, 승온속도 20°C/min에서 분석 결과를 살펴보면 열분해 속도(질량 감소율) 100.0%, 그때의 분해온도 254.93°C로 분석되었다. 또한 Fig. 13(b)을 살펴보면 대두유인 BD 20, 승온속도 20°C/min의 분석 결과로서 열분해 속도(질량 감소율) 99.84%, 그때의 분해온도 256.28°C로 분석되었다. 그리고 Fig. 13(c)을 살펴보면 대두유인 BD 50, 승온속도 20°C/min에서 분석 결과로서 열분해 속도(질량 감소율) 99.89%, 그때의 분해온도 261.66°C로 분석되었고, Fig. 13(d)을 살펴보면 대두유인 BD 100, 승온속도 20°C/min에서 분석결과로서 열분해속도(질량감소율) 99.72%, 그때의

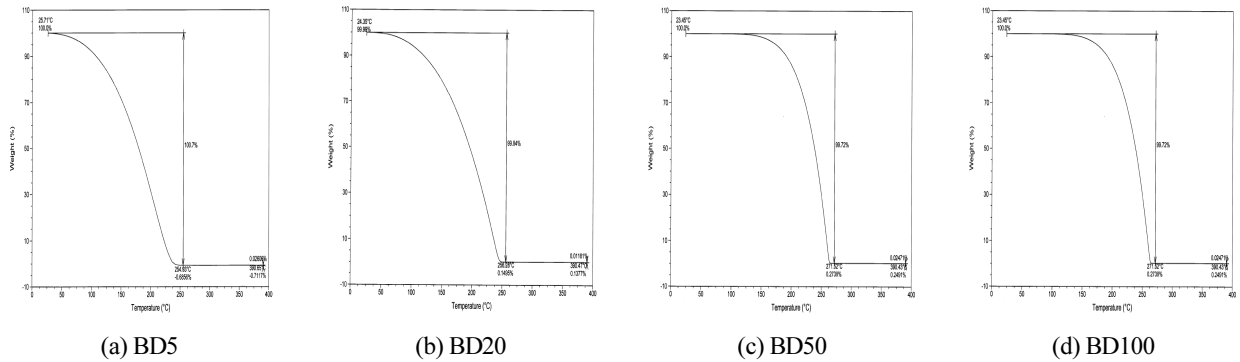


Fig. 13. Comparison of thermogravimetric measurement results of soybean oil type at 20°C/min

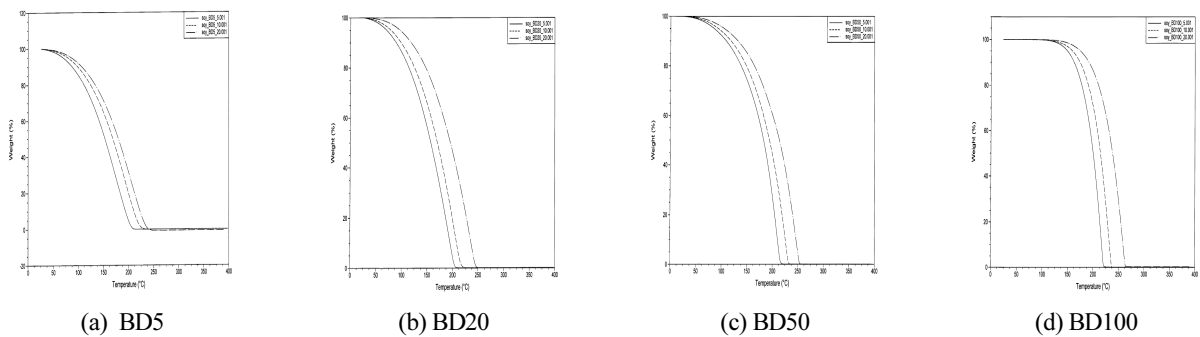


Fig. 14. Comparison of thermogravimetric measurement results (Soybean oil type ; 5,10, 20°C/min)

분해온도 271.52°C로 분석되었다. 이상의 결과를 종합해 보면 그림에서 보듯이 승온 속도에 따라 무게 감량 속도의 차이가 존재하지만, 팜유의 분석 결과와 마찬가지로 200°C~270°C 이내에서 99% 이상의 열분해 전환율을 보여주고 있다. Fig. 14는 승온속도(5, 10, 20°C/min) 별 팜유에 대한 종합 열분해 속도(질량감소율)가 분해온도 비교 결과이다.

연구 결과 및 고찰

열 유속변화를 통한 시차주사 열량분석

본 실험의 시차주사 열분석에서는 열 유속의 변화를 통하여 물질의 비점과 물질이 가지고 있는 고유 특성치 또는 분해에 필요한 에너지를 확인할 수 있었다. 그리고 온도 변화를 이용한 물질의 특성을 확인하는 분석기법에서 가장 중요한 것은 온도 상승 속도이다. 특히 혼합물의 경우 온도상승에 영향을 많이 받는다. 예를 들면 온도상승 속도를 높이면 높일수록 물질은 빠르게 반응하므로 실제의 물성값(비점, 인화점, 연소점 등)이 낮게 나올 수 있다. 또한 실험 결과로 바이오디젤의 함량이 증가할수록 많은 피크를 확인할 수 있었고, BD100의 경우 4~5개의 피크를 확인할 수 있었다. 그리고 비점이 낮은 물질들이 함유하고 있다는 것을 분석 결과로 확인할 수 있다. 아울러 Table 5는 팜유와 대두유에 대한 각각의 SD+BD 함유량에 대한 각 승온속도(5, 10, 20°C/min)별 비점과 그에 따른 분해열의 종합 분석 결과로서 살펴보면 팜유(인화점 : 162°C)와 대두유(인화점 : 282°C)를 비교했을 때 비점은 팜유가 높게 나타났으며 분해열은 대두유가 높은 것으로 나타났다. 이는 팜유는 불건성유로서 요오드값이 51~57이하이며 공기 중에서 안정된 기름이고, 대두유는 반건성유로서 요오드값이 117~141로 단백질 함유량도 팜유에 비해 많고 탄소 원자끼리의 다중결합으로 이루어져 있기 때문이라 판단된다.

Table 5. Measurement result of differential scanning calorimetry of BD

Classification	Heating rate (°C/min)	pop oil type		soybean oil type	
		T(Boiling point, °C)	ΔH(Heat of decomposition, J/g)	T(Boiling point, °C)	ΔH(Heat of decomposition, J/g)
BD20	5	-8.69, 146.98	25.31, 471.6	133.7	305.13
	10	-8.15, 296.25	27.05, 177.4	-15.09, 268.63	62.53, 246.13
	20	-7.25, 299.01	28.50, 116.1	-13.96, 256.22	83.04, 301.6
BD50	5	-45.92, 5.48, 290.95	22.86, 60.47, 158.8	-44.07, -6.33, 206.98	32.55, 27.48, 235.2
	10	-45.46, 5.44, 258.99, 346.56	22.77, 71.74, 231.5, 22.26	-43.77, -8.66, 217.92	34.35, 28.27, 221.4
	20	-44.41, 6.50, 287.57, 350.56	22.86, 74.15, 243.4, 21.05	-43.16, -7.71, 243.53	29.64, 27.90, 134.7

승온속도에 따른 열중량분석

표준디젤과 바이오디젤의 혼합물의 승온 속도에 따른 열중량 분석 결과를 Fig. 11~14에 나타내었다. 앞선 그림에서 보듯이 승온 속도에 따라 무게 감량 속도의 차이가 존재하지만 200°C~270°C 이내에서 99% 이상의 열분해 전환율을 보여주고 있다. 분석시료가 액체이므로 액체상에서 기체상으로 변화에 따른 무게 감량 곡선의 변화는 관찰되지 않았다. 거의 모든 시료가 승온 속도가 증가함에 따라 최대 열분해 속도가 증가함을 알 수 있다. 이는 승온 속도가 증가함에 따라 시료 표면에 열이 가해지는 시간이 짧아지게 되어 시료의 내부까지 열분해에 필요한 열이 충분히 전달되지 않기 때문에 최대 반응 속도를 갖는 온도가 점차 고온으로 전이되는 것

으로 이해될 수 있다. 또한 105±2°C에서 3시간 방치했을 때의 표준디젤의 약 30% 정도(휘발분 70%), 바이오디젤의 경우 약 4% 정도로 측정되었다(Kim et al., 2021; 2022). 아울러 Table 6은 팜유와 대두유에 대한 각각의 SD+BD 함유량에 대한 각 승온속도(5, 10, 20°C/min)별 질량감소율과 그때의 비점과 그에 따른 분해열의 종합 분석 결과로서 팜유와 대두유를 비교했을 때 분해 온도는 팜유가 다소 높게 나타났으며 열분해 속도(질량 감소율)는 팜유와 대두유가 거의 비슷하게 나타났으며 팜유와 대두유 모두 BD의 함유량이 증가할수록 팜유와 대두유 모두 질량 감소율은 거의 유사했으며 그때의 분해온도가 다소 증가하는 것으로 나타났다.

Table 6. Thermogravimetric measurement result of BD

Classification	Heating rate (°C/min)	Pop-U type		Soybean oil type	
		Mass loss rate(%)	Temperature (°C)	Mass loss rate(%)	Temperature (°C)
BD20	5	99.97	218.61	99.88	215.47
	10	99.78	234.41	99.86	229.37
	20	99.88	260.31	99.84	256.28
BD50	5	99.89	215.92	99.90	227.58
	10	99.95	239.68	99.89	240.58
	20	99.89	259.42	99.89	259.42

아울러 Table 7은 동일한 시료인 팜유와 대두유를 대상으로 실험한 선행연구 시리즈의 결과인 바이오디젤의 인화점, 발화점, 연소점, 가열잔분(비휘발성과 휘발성), 폭발한계의 실험 결과이며 그리고 현행 DSC 실험 결과인 끓는점, 열 유속변화, TG 실험 결과인 승온속도에 따른 무게 감량 변화의 최종 결과를 요약한 것이다. 이상의 실험 결과를 전체적으로 고찰해보면 NFPA(National Fire Protection Association : 미국 방화협회) 분류기준인(National Fire Protection Association, 2022)을 인용한 국내 위험물안전관리법의 위험물 분류기준(National Fire Agency of Korea, 2022)에서 특히 제4류 위험물의 경우 제 2석유류인 디젤(경유)에 있어서 규정 물성인 인화점 50~60°C, 발화점 200°C, 비점 200°C~370°C, 비중 0.8~0.9 등이 대체로 실험으로 일관성 있게 분류되고 있음에도 바이오디젤의 경우는 국내 위험물안전관리법의 위험물 분류기준에서 물성에 대한 기본 데이터는 인화점 170°C, 발화점 250°C, 비점 200°C, 이외의 기본물성 자료가 없으므로 인하여 현장에서의 혼동과 법적 규제 부분에 있어서 미비한 부분이 있다.

Table 7. Final results of prior and present thermal risk assessment of biodiesel(Kim et al., 2020; 2021; 2022)

Prior research results					
BioDiesel (palm type)	Flash point(°C)		BioDiesel (soy type)	Flash point(°C)	
	Tag Closed	Pensky-Martens		Tag Closed	Tag Closed
BD20	70	68	BD20	70	68
BioDiesel (palm type)	Ignition point(°C)		BioDiesel (soy type)	Ignition point(°C)	
	20µl	40µl		20µl	40µl
BD20	265	275	BD20	265	275

Table 7. Final results of prior and present thermal risk assessment of biodiesel(Kim et al., 2020; 2021; 2022) (Continue)

Prior research results					
BioDiesel (palm type)	Heating residue		BioDiesel (soy type)	Heating residue	
	Non-volatile content (%)	volatile content (%)		Non-volatile content (%)	volatile content (%)
BD20	7.21	92.79	BD20	8.93	91.07
Lower explosion limit (LEL)			Upper explosion limit (UEL)		
Sample volume (Lw)	Explosion or not		Sample volume (Lw)	Explosion or not	
1.3402	explode (Accepted)		3.2765	explode (Accepted)	
1.3708	explode		3.2302	explode	
$LFL_w = \frac{1.3402}{0.012} = 112g/m^3$			$UFL_w = \frac{3.2806}{0.012} = 273g/m^3$		
Current research results					
Classification (DSC)	Palm type			Soy type	
	Heating rate(°C)	T(Boiling point, °C)	ΔH(Heat of decomposition, J/g)	T(Boiling point, °C)	ΔH(Heat of decomposition, J/g)
BD20	5	-8.69, 146.98	25.31, 471.6	133.7	305.13
	10	-8.15, 296.25	27.05, 177.4	-15.09, 268.63	62.53,
	20	-7.25, 299.01	28.50, 116.1	-13.96, 256.22	83.04, 301.6
Classification (TGA)	Palm type			Soy type	
	Heating rate(°C)	Mass loss rate(%)	Temperature (°C)	Mass loss rate(%)	Temperature(°C)
BD20	5	99.97	218.61	99.88	215.47
	10	99.78	234.41	99.86	229.37
	20	99.88	260.31	99.84	256.28

이를 보완하기 위한 작업의 하나로 위험물 분류체계에 사용되는 여러 물성에 대한 변화를 측정함으로써 미비한 물성 데이터를 확보하고 비교하고자 실험을 수행하였고, 그 결과를 Table 7에 나타내었다. 나타난 바와 같이 온도상승 속도 20°C/min, BD인 케이스만을 비교해 보더라도 현행 NFPA 규정 기준치인 150°C 값과는 100°C 정도의 차이가 있었고, 자연발화온도는 NFPA 규정치 및 실험치가 거의 비슷한 250°C 정도인 것으로 판명되었다. 또한 비점 역시 상온 20°C에서 NFPA 규정치와 실험치가 100°C 정도의 차이를 나타내고 있다. 그 이유로는 여러 가지가 있겠지만 가열로와 센서 등에 노출되어 있어 오염에 대한 부분, 측정기기종류, 실험조건, 제조사별 표준디젤의 기본물성값, 가열과 냉각 시 유리전이 온도의 차이, 제조사별 바이오디젤의 분자량, 바이오디젤의 혼화도 등이 다른 데서 오는 것으로 판단된다.

결론

본 연구에서는 현재 대체 에너지원으로 사용하고 있는 신규물질인 바이오디젤과 현재 사용 중인 표준디젤의 위험성을 비

교 실험적인 방법으로 확인해 보았다. 즉 현재 새로운 에너지원으로 사용되고 있는 바이오디젤의 위험성을 다양한 물리·화학 분석기법(DSC+TGA)을 통하여 사용함으로써 물질의 물적 위험성을 평가할 수 있음을 보여주었다. 또한 이러한 분석 평가 방법으로 화학 화재의 원인조사와 원인물질의 규명 등에 도움 및 물질 위험성 평가에도 이러한 물성값들이 추가로 활용될 수도 있을 것으로 기대한다. 아울러 본 연구에서는 인화성 혼합물에 대한 화학적 물리적인 실험 연구를 통해서 혼합물에 대한 위험성 판단 기준에 이바지할 것으로 기대하며 본 연구에서 수행한 시험방법 별 차이의 비교와 실험에 대한 노하우를 축적하고 활용한다면 향후 위험물의 물성 연구와 물질 위험성 평가 연구에 있어 도움이 되리라 기대한다.

References

- [1] ASTM international (2005). Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals (Vapors and gases). ASTM E 681-04, Pennsylvania, US.
- [2] ASTM international (2016). Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals). ASTM E659-78, Pennsylvania, US.
- [3] ASTM international (2020). Standard Test Method for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. ASTM D93-10, Pennsylvania, US.
- [4] Kim, E.S. (2018). Energy Safety Engineering. Dong hw Publisher Co., Ltd., Paju.
- [5] Kim, J.S., Koh, J.S. (2020). "Study on the risk of flammability liquid mixtures." Journal of the Korea Society of Disaster Information, Vol. 16, No. 4, pp. 701-711.
- [6] Kim, J.S., Koh, J.S. (2021). "Study on the flammability and combustion risk of biodiesel mixtures." Journal of the Korea Society of Disaster Information, Vol. 17, No. 1, pp. 10-24.
- [7] Kim, J.S., Koh, J.S. (2022). "Experimental study on ignition and explosion hazard by measuring the amount of Non-volatile (NVR) and explosion limit of biodiesel mixtures." Journal of the Korea Society of Disaster Information, Vol. 18, No. 1, pp. 182-193.
- [8] Korea Institute of Technology and Standards (2021). Paints and Varnishes - Method for Determining the Content of Nonvolatile Matter in Paints, Varnishes and Paint and Varnish Binders. KS M ISO 3251, Seoul.
- [9] Korea Occupational Safety and Health Agency (2022). Technical Guidelines for Calculation of Explosive Limits for Combustible Gases and Vapor Mixtures. KOSHA CODE D-18, Ulsan.
- [10] Lee, Y.J. (2020). "Current status and prospect of biodiesel." Journal of the Society of Automotive Engineers, Vol. 32, No. 4, pp. 22-29.
- [11] National Fire Agency of Korea (2021). Hazardous Material Statistical Data. Sejong.
- [12] National Fire Agency of Korea (2022). Enforcement Decree of the Dangerous Substances Safety Management Act.
- [13] National Fire Protection Association (2022). NFPA Standard for Competence of Responders to Hazardous Materials/ Weapons of Mass Destruction Incidents, 472, Massachusetts, US.
- [14] Yoon, Y.S. Cha, M.J., Kim, M.M., Cha, W.S., Park, J.N., Lee, J.C. (2020). Renewable Energy. Dong hw Publishe Co., Ltd., Paju.