



저작자표시-변경금지 2.0 대한민국

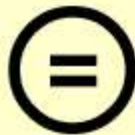
이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권으로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

바이오디젤의 열적특성과 인화점에
관한 연구



2008年 2月

釜慶大學校 産業大學院

安全工學科

朴 相 奂

工學碩士 學位論文

바이오디젤의 열적특성과 인화점에 관한 연구

指導教授 崔 載 旭

이 論文을 工學碩士 學位請求論文으로 提出함

2008年 2月

釜慶大學校 産業大學院

安全工學科

朴 相 奂

朴相奐의 工學碩士 學位論文을 認准함

2007年 12月



主 審 工學博士 李 來 雨 (印)

委 員 工學博士 權 五 憲 (印)

委 員 工學博士 崔 載 旭 (印)

목 차

1. 서 론	1
2. 이 론	4
2. 1. 바이오디젤	4
2. 2. 인화점	7
2. 3. 소형 밀폐압력용기	8
3. 실 험	10
3. 1 실험시료	10
3. 2 실험장치	12
3. 2. 1 클리블랜드 개방식	12
3. 2. 2 테그 밀폐식	15
3. 2. 3 소형 밀폐압력용기	17
3. 3 실험방법	19
3. 3. 1 클리블랜드 개방식	19
3. 3. 2 테그 밀폐식	20
3. 3. 3 소형 밀폐압력용기	21

4. 결과 및 고찰	22
4. 1 클리블랜드 개방식	22
4. 2 태그 밀폐식	24
4. 3 소형 밀폐압력용기	26
4. 3. 1 BD-100%에서 온도와 압력변화	26
4. 3. 2 BD-70%에서 온도와 압력변화	28
4. 3. 3 BD-50%에서 온도와 압력변화	30
4. 3. 4 BD-30%에서 온도와 압력변화	32
4. 3. 5 BD-20%에서 온도와 압력변화	34
4. 3. 6 BD-10%에서 온도와 압력변화	36
4. 3. 7 BD-5%에서 온도와 압력변화	38
4. 3. 8 Petro diesel의 온도와 압력변화	40
4. 3. 9 최대압력과 온도	42
5. 결 론	45
참 고 문 헌	47
Abstract	49

1. 서 론

인류는 한정되어 있는 지하자원에 대한 우려와 지구온난화로 인한 이상 현상으로 인간과 자연환경을 다 함께 중요시하는 새로운 형태의 에너지 개발에 많은 관심과 노력을 기울여 왔다. 이러한 개념에서 도입된 것이 바로 바이오 연료이며, 재생 에너지 또는 친환경에너지의 대명사로 불리 우면서 국가와 지역을 막론하고 공통적으로 추구하는 연구 분야가 되었다.¹⁾

특히 바이오 연료는 지구환경 문제의 시각에서 확산되고 있기 때문에, 비산유국 뿐만 아니라 미국과 같은 산유국들과 호주와 같은 지하자원이 풍부한 국가들에 있어서도 차세대 친환경에너지로 불리며 여러 가지 형태의 바이오 연료들을 개발하고 있으며, 특정 연료는 이미 시중에서 판매되는 단계에까지 이르렀다.²⁾

현재 상품화되어 있는 바이오 연료를 그 형상에 따라서 분류하면 고체, 액체 및 기체의 형태로 나누어진다.

고체 연료의 경우는 가정에서 배출되는 종이나, 가연성 플라스틱 쓰레기를 이용한 RPF (Refuse Paper & Plastic Fuel)와 목재 가공시에 생산되는 톱밥 또는 천 조각과 같은 각종 가연성 폐기물들을 이용한 RDF(Refuse Derived Fuel)로 나누어지며 낙엽, 볏짚, 쌀겨 등을 석탄과 일정비율로 혼합하여 연소시키는 바이오 연료도 있다.

액체 연료로는 옥수수, 유채씨, 해바라기씨, 폐식용유 등으로부터 얻어지는 식물성 기름과 동물성 기름을 이용하여 생산되는 바이오디젤과 각종 식물이나 곡물을 발효시켜서 얻어지는 천연에탄올을 이용한 바이오 가솔린으로 나누어진다.

또한 기체연료는 하수슬러지를 비롯하여 사람과 가축의 분뇨와 셀룰로스 성분이 함유된 볏짚, 잡초, 낙엽 등의 식물류를 혼합하여 숙성시킬 때 발생하는 메탄가스를 포집해서 바이오 가스를 생산하고 있다. 이러한 바이오 연료들을 총괄해서 바이오 메스라고도 부른다. 특히 바이오 메스는 기존의 화석연료 보다 유해배출가스가 적고, 바이오원료의 비율이 커질수록 에너지를 안정적으로 공급 할 수 있는 장점을 지니고 있다.^{3,4)}

우리나라의 경우 RPF나 RDF에 대한 연구와 상업화가 현재 진행 중에 있으며 바이오디젤은 상품화가 되었다. 즉, Petroleum diesel(이하 Petro diesel) 95%에 순수 바이오디젤 5%를 혼합하여 “BD-5”라는 제품명으로 판매되고 있으며, BD-20 (Bio-diesel원액 20% 함유)과 그 이상의 원료에 대한 연구가 진행되고 있다. 실제 BD-20에 대한 유해 배기가스의 절감효과는 내연기관에서 연소시켰을 경우 발생하는 유해 배기가스의 양을 기준으로 황산화물 20%, 일산화탄소 17%, 탄화수소 15% 등으로 환경 유해성물질이 확실히 감소하는 경향을 나타내고 있는 것으로 보고되고 있다.⁵⁾

이러한 바이오디젤의 사용량은 앞으로 계속해서 증가할 것으로 판단되며, 이미 우리들의 생활에 밀접하게 다가와 있는 바이오디젤에 대한 안전성을 연구해야 할 필요가 있다.

첫째, 여러 가지의 원료로부터 생산되는 바이오디젤에 대한 종합적인 연소특성을 비교할 자료가 필요하다. 물론 현재 생산되는 물질에 대한 인화점, 발화점에 관한 자료는 나와 있으나, 이 값들이 경유의 인화점과 발화점 보다는 높기 때문에 취급시에 안전하다는 생각을 가지고 있을 뿐, 실제 내연기관이 아닌 저장 탱크에서

착화시에 발생하는 위험 특성치에 관한 자료는 거의 없는 실정이다.

둘째, 순수 바이오디젤과 경유의 혼합비에 따른 영향성 평가가 이루어져야 한다. 이는 앞으로 좀 더 에너지를 효율적으로 사용할 수 있는 방안을 제시할 뿐만 아니라 연구, 생산, 취급 시에 있어서 보다 안전하면서도 실질적인 관리방안들을 제시하게 될 것이다.

셋째, 국내에서 생산되는 바이오 원료들에 대한 연구 자료의 축적이 필요하다. 이는 국가 마다 지정학적 위치가 다르기 때문에 기후, 생활방식, 농경문화 등에서 많은 차이가 있으며, 미국의 경우 다양한 원료에 대하여 연구하고 있지만, 아직은 바이오디젤의 주원료로 옥수수기름을 많이 이용하고 있으며, 일본의 남부지방에서는 유채씨기름을 주로 이용한다.⁶⁾ 그 이유는 그 지역의 환경에서 잘 생산되는 물질을 주원료로 하기 때문이며, 농가의 생산성 확보와도 일맥을 같이 하기 때문이다. 따라서 국내에서 생산되는 바이오디젤의 연소특성에 대한 연구는 향후 새로운 바이오디젤의 개발에 있어서도 중요한 기초 자료로 활용 될 것이다.

2. 이 론

2. 1 바이오디젤

바이오디젤은 식용으로 사용되는 식물성오일이 원료이기 때문에 청정 에너지이다. 또한 바이오디젤 성분에는 경유에 포함되어 있는 발암성 성분인 방향족 벤젠계 고분자와 황성분이 없기 때문에 친환경적인 연료의 대명사로 불리 운다. 그 뿐만 아니라 원유나 경유는 유출되면 오랫동안 수질을 오염시킨다. 그런데 바이오디젤은 자연계에서 28일 경과시에 77% 이상이 분해되는 특징을 가지고 있으므로, 강이나 바다에서 선박의 연료로 사용할 경우에는 누출 시에도 수질 보호에 많은 도움이 된다.

이러한 이유로 미국에서는 바이오디젤을 대기청정법률에 의거한 청정에너지로 지정하였고, 도쿄 기후협약에 따라 이산화탄소(CO_2) 경감에 따른 배출권은 각 국가나 기업 간에 돈을 주고 거래가 된다. 우리나라도 2013년부터 기후협약에 따라 이산화탄소 배출량을 의무적으로 줄여야 하기 때문에 바이오디젤의 확대 보급을 늦출 수가 없는 상황에 이르렀다.

바이오디젤의 원료가 되는 식물성오일은 화학적으로 트리글세리드(Triglyceride), 즉 세 개의 지방산에 결합된 글리세롤(Glycerol)로 되어있다. 이 때 지방산부분에 있는 탄소원자가 두개의 수소원자와 모두 결합되어 이중결합이 없으면, 즉 포화되어 있으면, 지방산의 체인이 더 곧고 저온에서 쉽게 굳어지는 특성을 갖게 된다. 반대로 이중결합의 수가 많으면 굳게 되는 분자구조로 될 가능성이 적어 저온에서 액상으로 존재하게 된다. 바이오디젤의 생산 공정에서 제품에 이르는 공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

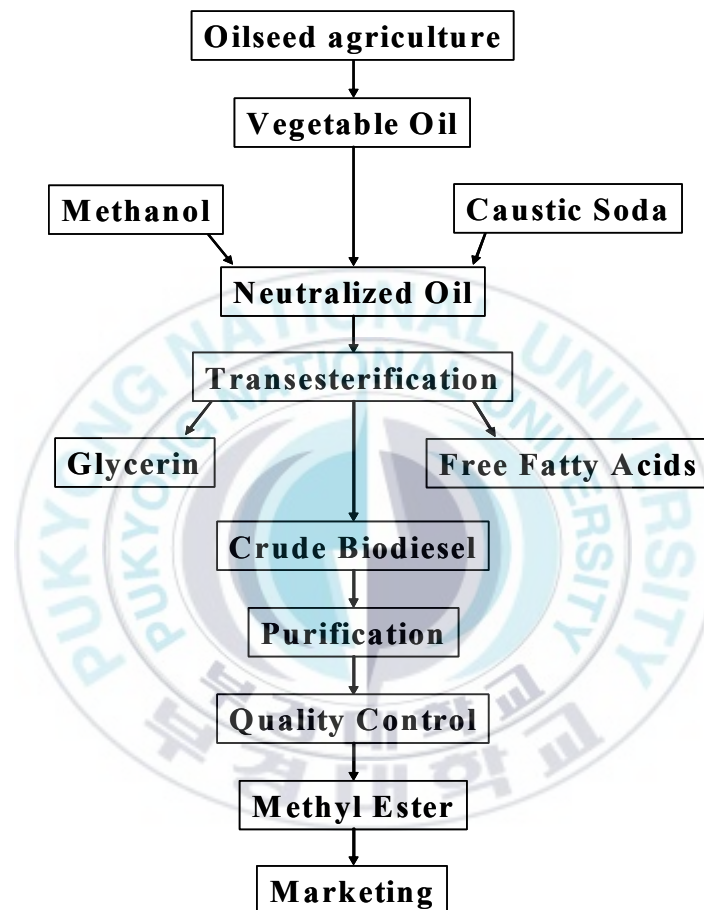


Fig. 1 The flow diagram of Bio-diesel.

바이오디젤은 화학적으로 긴 지방산 고리를 가진 단일 알킬에스테르 혼합물로써 식물성 기름에 자유지방산을 제거하여 비교적 경유와 비슷한 성질을 가지도록 만들어 진다. 그러나 저온에서 동결되는 특성 등으로 인하여 경유와 섞어서 사용되고 있으며, 기존의 경유 취급시설을 이용하여 운반 및 판매가 가능하기 때문에 가장 쉽게 보급 될 수 있는 바이오연료로 분류된다.

바이오디젤의 생산과 사용은 특히 유럽과 미국, 아시아에서 급격히 증가하고 있지만 전체 연료시장에서 차지하는 비율은 아직 미미하다. 현재 국내의 경우도 일반 경유에 5%의 바이오디젤을 혼합하여 사용하는 것을 목표로 하고 있지만 실제 0.5% 정도로 혼합하여 사용되고 있으며, 독일과 이탈리아에서는 2006년부터 도심버스에는 100%의 바이오디젤을 사용하도록 권장하고 있으나 5℃이하에서는 유동성이 떨어져 연료공급이 원활하지 못한 제약성 때문에 다소 어려움을 겪고 있으며, 향후 이러한 문제점이 해결될 시에는 보다 많은 양의 바이오디젤이 사용될 것이다.

2. 2 인화점

가연성액체 또는 고체에 작은 화염을 접촉시키면서 가열할 때에 점화가 일어나는 현상을 말하며, 인화가 되는 최저온도를 인화점⁷⁾이라 한다. 즉 인화점이란 가연성액체의 액면부근에 인화하기에 충분한 농도의 증기를 발생하는 최저온도를 말하는데, 이것은 일반적으로 하부인화점을 나타내고 상부인화점은 최고온도를 말한다. 이때 인화점은 가연성 가스의 폭발한계와 밀접한 관계를 가지고 있으며, 가연성 액체에 있어서 하부인화점에 대응하는 증기농도를 연소하한계(lower flammability limit)이라 하며, 상부인화점에 대응하는 증기농도 연소상한계(upper flammability limit)이라고 한다.

열역학적 특성치 가운데 물리적 특성치인 하부인화점은 연소하한과 혼합물의 포화증기가 만나는 점에 해당하는 온도이다. 이는 가연성 액체의 화재 위험성을 나타내는 말로서, 연소할 수 있는 액체의 상대연소도에 따른 인화성액체를 분류하는데 사용된다. 이런 연소물질의 안전한 취급, 운송 및 저장에 대한 규정은 이에 의존한다. 그러므로 인화점은 가연성물질을 포함하는 화학공정설계와 화학장치산업에 대단히 중요하다.

일반적으로 가연성 가스 및 증기의 위험성은 연소한계(폭발한계), 최소발화에너지, 발화온도, 화염일주한계, 연소열 및 분해열 등에 의해 판정할 수 있다. 그런데 가연성 액체의 위험성은 그 인화점에 의해 대표된다. 인화점이 상온이하인 것은 상온에서 항상 발화원에 의하여 인화될 위험을 가지고 있다는 것이다. 그러나 인화점이 높은 가연성 액체라도, 이것이 인화점이상의 온도로 가열될 때는 인화점이 상온이하인 것과 같이 항상 인화할 위험이 있는 것이다.

2. 3 소형 밀폐압력용기

유엔 경제사회이사국의 위험물 운송에 관한 전문가 위원회(United Nations Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods)에서는 위험물의 분류과정, 시험방법 등을 권고사항으로 규정하여 수송·취급과정에서 안전을 확보할 수 있도록 전 세계적으로 권장하고 있으며, 이것은 Orange book⁸⁾에 수록되어 있다.

이 분야에서 MEK-PO는 밀폐조건하에서 가열된 물질의 분해 격렬도를 측정하는 방법으로 압력용기시험을 추천하고 있으며, 이 방법에는 Koenen test, Dutch Pressure Vessel Test(DPVT) 및 United States Pressure Vessel Test(USPVT) 등이 있다. 이들 중 DPVT와 USPVT는 다음과 같은 문제점이 지적되고 있다.⁹⁾

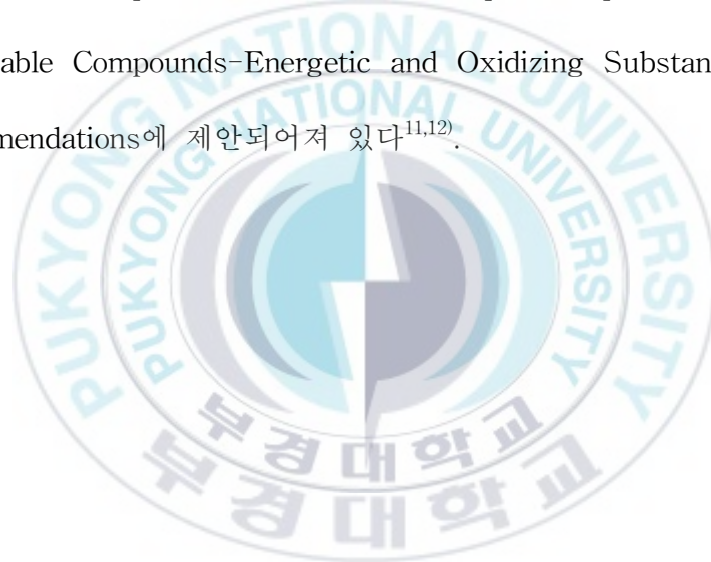
- ① 분해곡선의 분해개시온도가 비점에 가까울 때 위험성의 측정이 불명확하다.
- ② 시료용기 속에 있는 시료가 가끔 증류되고 용기의 냉각부분에서 응축되어 위험성 평가의 불확실성을 초래한다.
- ③ 시험 결과의 재현성이 좋지 못하다.
- ④ 시험방법은 위험성의 상대적 비교는 가능하나 절대평가는 불가능하다.

결과적으로 위에서 언급한 문제점을 극복하기 위해서 K. Hasegawa와 J. Peng이¹⁰⁾ 개량형 밀폐압력용기시험법(modified closed type of pressure vessel test)를 고안하였으며, 다음과 같은 관점에 바탕을 두고 설계되었다.

- ① 밀폐압력용기를 사용한다.
- ② 분해 격렬도를 평가하기 위하여 온도와 압력의 시간적 변화를 측정한다.

- ③ 시료용기 전체가 균일하게 점진적으로 가열된다.
- ④ 시료의 분해가 촉진되는 것을 피하기 위해 얇은 유리관이 시료용기로 사용된다.
- ⑤ 압력용기, 전기히터, 시험통제 및 자료분석을 위한 software의 소형화에 의해 실험이 아주 효율적으로 실행된다.

이러한 장점들을 OECD - IGUS - EOS (Organization for Economic Cooperation and Development-International Group of Experts on the Explosion Risks of Unstable Compounds-Energetic and Oxidizing Substances)에서 논의되어, UN recommendations에 제안되어져 있다^{11,12)}.



3. 실험

3. 1 실험시료

본 실험에서 사용된 바이오디젤은 여러 가지의 식물성 기름 중에서 국내에서 가장 많이 생산되고 있는 대두유를 가지고 만들어진 순수한 콩기름 바이오디젤(이하 바이오디젤)과 시중에 판매중인 차량용 디젤을 혼합하여 그 비율에 따른 인화점과 열적특성을 평가하는 자료로 활용하였으며, 그 물성치를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서는 순한 바이오디젤과 차량용 디젤의 화학적, 물리적 특성을 나타낸 것으로 여기에 나타내어진 자료들은 제조회사로부터 얻어진 물질안전자료집(MSDS)를 기준으로 작성하였다.

Table 1 Chemical and physical characteristics

Item	Unit	Biodiesel*	Petrodiesel**
Boiling point	℃	320	160
Color	-	Clarity yellow	Clarity green
Density	kg/m ³	884	810
Dynamic viscosity	mm ² /s	4.15	3.26
Pour point	℃	-2.0	-
Vapor pressure	mmHg	0.71	0.40

*Ref. by MSDS of manufacturing company.

** Ref. by MSDS of petroleum oil company.

Table 2는 본 연구에 사용된 혼합비율을 나타낸 것으로서 바이오디젤과 차량용의 디젤의 혼합비율을 바이오디젤 기준으로 100%, 70%, 50%, 30%, 20%, 10%, 5%로 나누어서 각각에 대하여 인화점과 열적거동에 대해서 실험을 행하였다. 이러한 비율로 실험을 한 이유는 유럽이나 미국의 경우 100%의 바이오디젤을 사용하는 전용 버스를 생산하고 있으며, 비산유국인 우리나라의 경우 앞으로 5%에서 머물 것이 아니라 더 높은 비율의 바이오연료를 사용해야 할 필요성이 있기 때문에 순수한 차량용 디젤에서부터 바이오디젤의 함유량 100%까지 실험을 함으로써 전체적인 경향을 파악하기 위함이다.

Table 2 Mixing ratio of biodiesel and petrodiesel

Name	Biodiesel (V/V%)	Petrodiesel (V/V%)
Bio - 100	100	Non
Bio - 70	70	30
Bio - 50	50	50
Bio - 30	30	70
Bio - 20	20	80
Bio - 10	10	90
Bio - 5	5	95
Bio - 0 (Petrodiesel)	Non	100

3. 2 실험장치

3. 2. 1 클리블랜드 개방식

인화점 측정에 사용되는 장치는 크게 개방식과 밀폐식의 2가지로 분류된다. 이것은 시료를 담아두는 시료컵의 상부에 덮개가 있고, 없고에 따라서 개방식과 밀폐식으로 나누게 되는데, 개방식의 경우는 비교적 고온의 인화점을 측정 하는 대에 사용되며, 밀폐식의 경우는 휘발성이 좋은 저온의 물질에 대한 인화점 측정에 주로 이용된다. 또한 현재 우리나라의 위험물안전관리에 관한 세부기준에서 규정하고 있는 인화점 측정기의 종류로는 클리블랜드 인화점 측정기, 테그 인화점 측정기, 세타 인화점 측정기 등이 있다

본 연구에 사용된 인화점 측정기는 클리블랜드 개방식과 테그 밀폐식 2가지를 이용하였다. 그 이유는 바이오디젤은 통상 일반 식물성 기름의 인화점인 400℃ 보다는 낮지만, 150℃ 이상의 비교적 높은 온도의 인화점을 지니고 있으므로, 80℃ 이상의 가연성 액체의 인화점을 측정 할 수 있는 클리블랜드 개방식이 필요하고, 차량용 디젤의 경우는 디젤의 석유화학 제품 품질규정에 의거하여 통상 40℃ 이상의 인화점을 유지하고 있으므로, 클리블랜드 인화점 측정기를 이용하기는 불가능하다.

따라서 90℃ 이하의 가연성 액체의 인화점을 측정 할 수 있는 테그 밀폐식 인화점 측정기와 80℃ 이상의 가연성 액체의 인화점을 측정 할 수 있는 클리블랜드 개방식 인화점 측정기가 일반적으로 사용하며, 바이오디젤과 차량용 디젤의 혼합비에 따른 인화점의 경향성을 파악하였다.

본 연구에 사용된 클리블랜드 인화점 측정기를 Photo 1에 나타내었으며, 이 인화점 측정기는 일본 Abura Shikenki Co.에서 제작한 것으로 ASTM D 92와

ASTM D 6074에 준하여 제작되었다.

이 인화점 측정기는 80℃ 이상의 가연성 액체의 인화점을 측정 할 수 있으며, 전기로는 110Volt, 60Hz, 6.5A의 용량으로 구성되어, 시료컵에 담겨진 80ml의 시료를 분당 5.5±0.5℃로 온도를 상승 시킬 수 있도록 되어 있다. 또한 시료컵은 동(Cu)으로 제작되어 열전달이 잘 이루어 질 수 있도록 되어 있으며, 중탕조에 의해서 간접가열 하는 방식으로 되어 있다.

클리브랜드 인화점 측정기 외에 1개의 온도계와 점화용 가스로 구성되어 있으며, 본 연구에서는 시중에서 쉽게 구입 할 수 있는 부탄가스를 점화용 연료로 사용하였다.





Photo 1 Experimental apparatus for Cleveland open cup tester.

3. 2. 2 테그 밀폐식

본 연구에 사용된 테그 밀폐식 인화점 측정기는 90℃ 이하의 가연성 액체의 인화점을 측정하는 장치로서, 미국의 Koehler Co.가 ASTM D-56에 의거 제작한 것으로, 전기로는 110Volt, 60Hz, 1.3A의 전력을 이용하여, 분당 1℃에서 3℃까지 시료컵에 있는 물질의 온도를 자유롭게 조절 할 수 있도록 되어 있으며, 중탕조를 이용한 간접가열방식으로 되어있다.

Photo 2에는 본 연구에 사용되어진 테그 밀폐식 인화점 측정기를 나타내고 있으며, 이 인화점 측정 장치가 클리브랜드 개방식과 크게 다른 점은 밀폐식이기 때문에 시료컵 상부에 덮개가 장착되어 있는 것과, 덮개 부분이 점화장치와 연결되어 있어서 점화 시에만 시료컵이 개방되어 시료 증기와 점화 불꽃이 만나게 되어 있는 특징이 있다. 따라서 낮은 온도에서 증기가 발생 하더라도 이 증기가 밖으로 새어나가지 못하고 내부에 잔류하게 됨으로써 비교적 낮은 온도에서 인화점을 측정 할 수 있다는 장점이 있다.

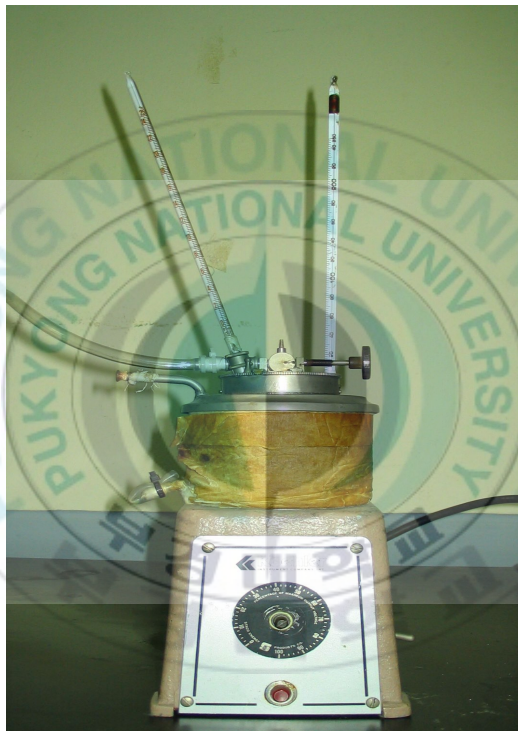


Photo 2 Experimental apparatus for Tag closed cup tester.

3. 2. 3 소형 밀폐압력용기

본 연구에 사용된 소형 밀폐압력용기(MCPVT)의 실험장치를 Fig. 3에 나타내었으며, 이 장치는 크게 밀폐압력용기와 전기로 그리고 정보처리용 컴퓨터로 3개의 부분으로 구성되어 있다.

먼저 밀폐압력용기는 크기가 $\phi 33\text{mm} \times 160\text{mm}$ 으로 스테인리스재질로 제작되어진 용기로서 내부에서는 시료를 담을 수 있는 6ml의 유리 시험관이 장착되어 있으며, 이 시험관은 1회용으로 한번 실험 후에 폐기한다. 그리고 압력용기내부에는 시료내의 온도를 측정하기 위하여 Chromel-Alumel Thermocouple(O.D. 1.0mm)와 Kyowa제 PGM 100KD의 압력센스를 부착하여 내부의 압력변화를 측정 할 수 있도록 되어 있다.

전기로는 국내의 신일사에서 제작되어진 것으로 220Volt, 10A의 용량으로 압력용기의 온도를 조절 할 수 있도록 되어 있으며, 정밀한 온도 조절을 위해서 PID형 자동온도 설정장치가 부착되어 있다.

정보처리부는 열전대 온도계와 압력센서로부터 나오는 신호를 신호변환 장치를 거쳐서 컴퓨터에 입력되어 최대 1초당 1백만개까지 자료가 저장되도록 되어 있다.



Photo 3 Experimental apparatus for MCPVT.

3. 3 실험방법

3. 3. 1 클리블랜드 개방식

바이오디젤과 차량용 디젤의 원액과 바이오디젤 기준 70%, 50%, 30%, 20%, 10%, 5%로 혼합되어진 물질(이하 BD-100%, BD-70%, BD-50%, BD-30%, BD-20%, BD-10%, BD-5%, Petro diesel로 표기)을 가지고 인화점 측정을 하였다.

클리브랜드 인화점 측정에 있어서는 80ml의 시료를 시료컵에 넣고, 온도조절 장치를 이용하여 분당 $5.5 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 의 속도로 서서히 온도를 상승시키며, 2°C 씩 온도가 상승 할 때 마다 시험불꽃을 시료컵 위에 약 1초 정도의 속도로 통과시켜 가면서 인화점을 측정하였다.

처음 1회는 예비시험으로 하고, 2회 실험을 행하여 온도 편차가 2°C 이내 일 때 에 한하여 평균값을 구하여 인화점으로 나타내었으며, 온도편차가 3°C 이상이 되면 반복실험을 하여 인화점을 구하였다.

3. 3. 2 테그 밀폐식

테그 밀폐식에서는 바이오디젤의 인화점이 높기 때문에 차량용 디젤부터 실험을 시작하여 90℃ 미만의 온도까지만 인화점을 구하였다. 따라서 본 연구의 범위내에서는 BD-100%와 BD-70%를 제외한 BD-50%, BD-30%, BD-20%, BD-10%, BD-5%, Petro diesel에 대한 인화점을 측정할 수 있었다.

테그 밀폐식 인화점 측정에 있어서는 50ml의 시료를 시료컵에 넣고, 온도를 상승시켜 가면서 실험을 하였으며, KS M 2010에 제시된 원유 및 석유제품의 인화점 시험방법의 규정에 의거하여, 인화점이 60℃ 미만의 경우 시료컵의 승온 속도를 분당 1℃로 하여, 30초 마다 인화점을 측정하였으며, 인화점이 60℃ 이상의 경우는 분당 3℃로 승온시켜 가면서 매 1℃씩 상승 할 때마다 시험불꽃을 접촉시켜 인화점을 측정하였다.

인화점의 기록은 처음의 1회는 예비시험으로 인화점이 60℃ 기준으로 어떠한 값을 갖는지를 측정 하였으며, 3회 실험을 반복하여 온도 편차가 2~3℃ 이내 일 때에 평균값을 구하여 인화온도로 나타내었다.

3. 3. 3 소형 밀폐압력용기

소형 밀폐압력용기 실험에 있어서는 BD-100%, BD-70%, BD-50%, BD-30%, BD-20%, BD-10%, BD-5%, Petro diesel의 순서로 실험을 진행하였으며, 최고상승 온도와 온도상승속도를 결정하기 위하여 수회에 걸쳐서 예비 실험을 진행하였으며, 인화점이 높고 발열량이 높은 바이오디젤을 기준으로 예비 실험한 결과를 적용하였다. 본 연구에서는 전기로의 온도상승속도를 5℃/min으로 하였으며, 전기로의 최고 온도는 600℃에서 자동으로 온도가 멈추도록 PID온도 조절장치에 설정하였다.

압력용기를 이용한 실험에 있어서는 먼저 천칭에 6ml의 시험관을 넣고 천칭의 눈금을 “0”으로 설정한 다음 마이크로 주사기를 이용하여 시료를 1±0.1g 정도 넣고, 이 시험관을 밀폐압력용기 내부에 삽입하고, 열전대와 압력센서의 위치를 확인한 후 패킹을 이용하여 압력용기를 완전히 밀폐시켜 실험을 진행하였다.

4. 결과 및 고찰

4. 1. 클리브랜드 개방식

일반적으로 불리 우는 인화점은 온도 상승으로 인해서 가연성 액체의 표면으로부터 생성되는 증기가 인화할 수 있는 최소한의 농도를 만들 수 있는 최저의 온도를 말하는 것으로 엄밀히 말하면 하부 인화점이다.

이 하부 인화점을 클리브랜드 개방식 측정기를 이용하여 BD-100%, BD-70%, BD-50%, BD-30%, BD-20%, BD-10%, BD-5%, Petro diesel의 인화점을 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

여기서 순수한 바이오디젤의 원액인 BD-100%은 182℃의 최고의 인화온도를 나타내었으며, BD-70%은 107℃로 순수한 바이오디젤 보다 낮은 인화점을 나타내었다.

또한 BD-50%, BD-30%, BD-20%, BD-10%, BD-5%은 각각 86℃, 72℃, 70℃, 66℃, 61℃로 인화점이 Petro diesel의 혼합비율이 높아짐에 따라서 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 순수한 차량용 디젤인 Petro diesel의 경우는 58℃로서 본 실험범위 내에서 가장 낮은 온도를 나타내었다.

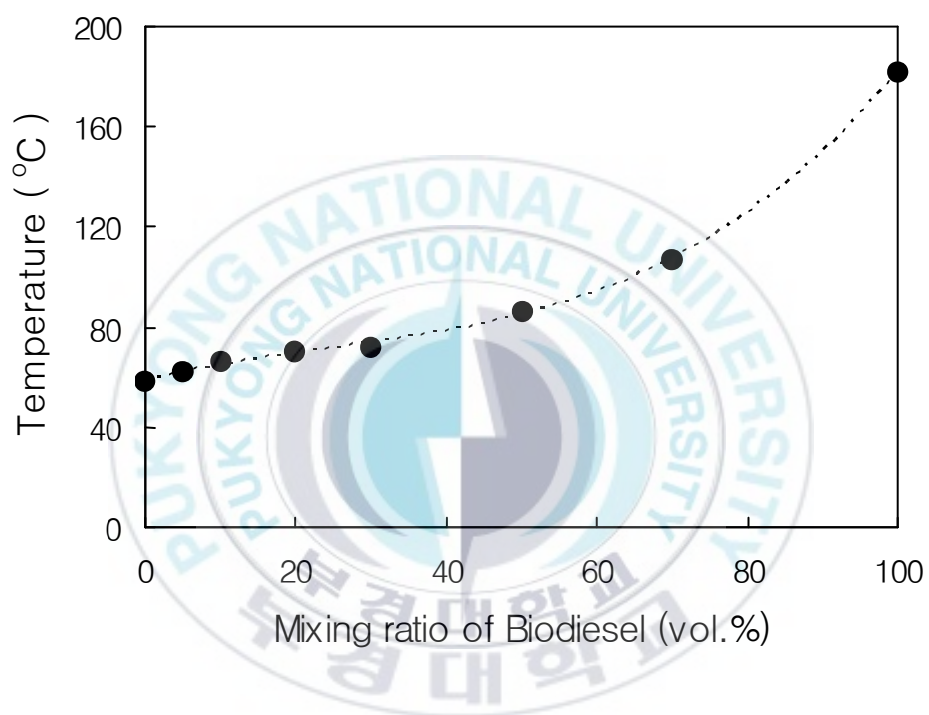


Fig. 2 Flash points of biodiesel mixtures determined by cleveland open cup.

4. 2. 테그 밀폐식

인화점 시험 장치에 있어서 밀폐식은 낮은 인화점을 지닌 물질을 측정 대상으로 하며, 일반적으로 같은 물질이라도 밀폐식이 개방식 보다 낮은 인화점을 나타낸다. 그 이유는 밀폐식은 가연성 액체의 표면으로부터 생성되는 증기가 외부와는 차단되어 있기 때문에 일단 발생한 증기가 내부에 축적되어 인화하는 가연성 증기의 농도를 개방식 보다 빠르게 생성 할 수 있기 때문이다.

Fig. 3에는 테그 밀폐식의 실험 결과와 클리블랜드 개방식의 인화점 측정 결과를 비교 하기 위하여 같이 나타내었다. 먼저 테그 밀폐식의 결과를 보면 BD-100%, BD-70%는 측정 온도 범위인 90℃를 넘어가므로 측정을 할 수 없었으며, BD-50%에서부터 차량용 디젤인 Petro diesel에 대해서는 측정이 가능하였다.

테그 밀폐식으로부터 얻어진 인화점은 BD-50%은 83℃, BD-30%은 70℃, BD-20%은 68℃, BD-10%은 64℃, BD-5%은 60℃으로 차량용 디젤의 함유량이 많아질수록 인화점이 낮아지는 경향을 나타내었으며, 클리블랜드 개방식에 비해서 2~4℃ 정도 낮은 값을 나타내고 있다. Petro diesel의 경우도 마찬가지로 테그 밀폐식에서 54℃로 가장 낮게 나타났다.

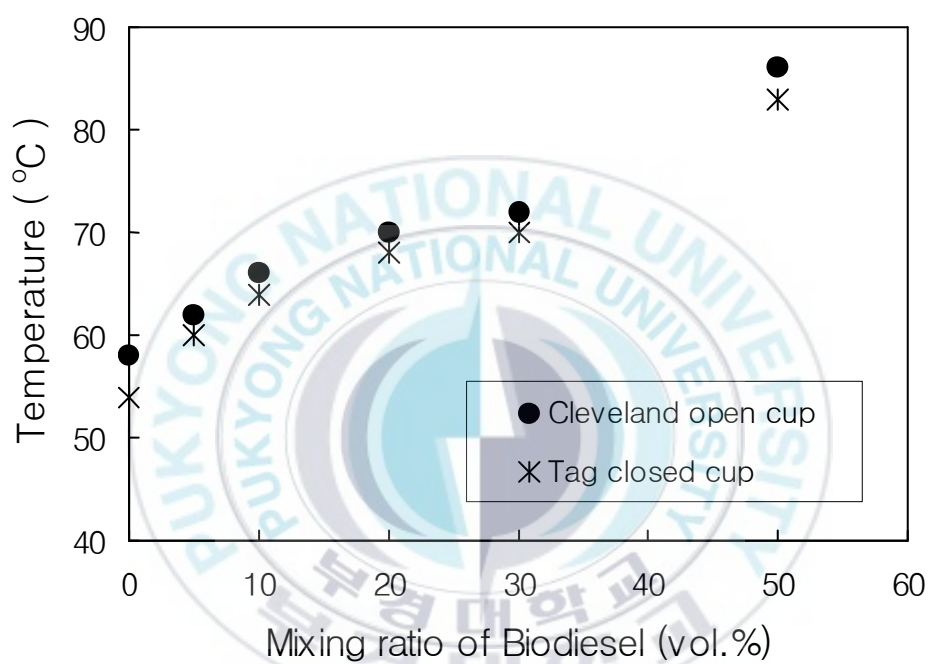


Fig. 3 Comparison of the flash point results between Cleveland open cup and Tag closed cup.

4. 3. 소형 밀폐압력용기

4. 3. 1 BD-100%에서 온도와 압력변화

소형 밀폐압력용기의 장점은 적은 시료의량을 이용하여 온도변화에 따른 압력변화를 연속적으로 관찰할 수 있다는 점이다. 또한 이러한 측정 방식이 현재 국제 운송협회의 위험물 평가방법에 적용되어 있으며, 앞으로 ISO, ASTM, KS 등의 시험기준에 적용될 것으로 판단된다.

물론 기존의 온도변화에 대한 중량감소를 측정하는 TG-DTA 보다는 온도변화에 대한 정밀한 측정이 다소 어려우나, 압력을 변화를 관찰할 수 있다는 특징이 있기 때문에 더욱 보급화 될 것이다.

소형 밀폐압력용기의 실험에 있어서도 BD-100%, BD-70%, BD-50%, BD-30%, BD-20%, BD-10%, BD-5%, Petro diesel의 시료 각각 1g 정도 취하여 실험을 행하였으며, 순수한 바이오디젤인 BD-100%에 대한 결과가 Fig. 4에 나타나 있다.

여기서 X축은 시간의 변화를 나타낸 것으로 처음 실험을 시작한 시간에서부터 종료되는 시간을 매초 간격으로 나타내었다. Y축은 시간에 따른 압력변화와 온도의 변화를 나타내고 있다.

BD-100%의 경우, 상온에서부터 온도가 상승함에 따라서 압력이 서서히 증가하다가 3600초가 경과하면서부터 압력이 급격히 증가하는 현상을 나타내었으며, 최고 압력은 40.1bar, 최고 온도는 684.4℃로 나타났다.

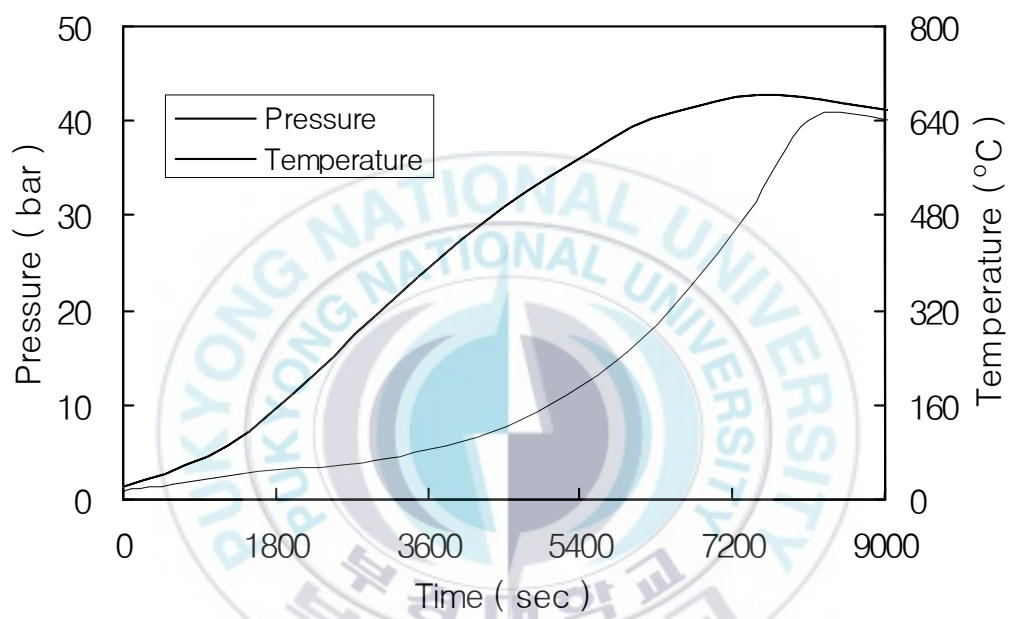


Fig. 4 Relation between pressure and temperature for BD-100%.

4. 3. 2 BD-70%에서 온도와 압력변화

BD-70%에서 나타난 온도와 압력의 변화를 Fig. 5에 나타내었으며, 밀폐압력용기 내부의 온도의 변화는 순수한 바이오디젤인 BD-100%와 비교하였을 때, 그 경향에 있어서 거의 유사한 형태를 나타내었으며, 최고 온도 또한 684℃로 거의 동일한 온도를 나타내었다. 그러나 압력변화에 있어서는 BD-70%이 순수한 바이오디젤인 BD-100%에 비해서 다소 낮은 37.6bar를 나타내었다. 이것은 상대적으로 분자량이 큰 바이오디젤이 열에 의하여 연소 할 때에 많은 CO₂가스가 생성되었기 때문에 나타난 현상으로 이해된다.

압력변화에 있어서 초기거동은 BD-100%과 BD-70%이 거의 비슷하나 7200초를 경과하면서 압력상승속도가 낮아지면 BD-100% 보다 낮은 최대압력을 나타내고 있다.

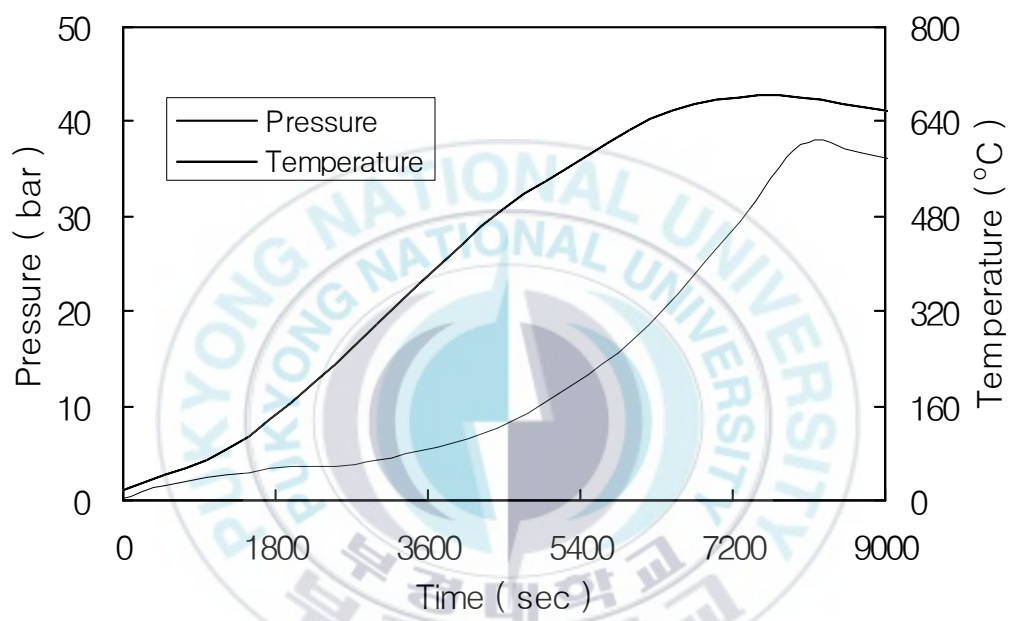


Fig. 5 Relation between pressure and temperature for BD-70%.

4. 3. 3 BD-50%에서 온도와 압력변화

순수한 바이오디젤 50%와 순수한 차량용 디젤 50%를 혼합한 BD-50%은 두 물질을 혼합한 중간 농도로서, 본 연구의 범위 내에서 아주 중요한 부분이다.

BD-50%에 대한 온도와 압력의 변화를 Fig. 6에 나타내었으며, 밀폐압력용기 내부의 온도 변화는 순수한 바이오디젤인 BD-100%, BD-70%과 비교하였을 때, 그 경향성에 있어서 유사한 형태를 나타내고 있으며, 최고 온도는 688℃로 BD-100%, BD-70% 보다는 약간 높지만 비슷한 온도를 나타내고 있다. 이것은 차량용 디젤인 Petro diesel의 영향으로 약간 빨리 연소가 진행되면서 나타난 현상으로 이해된다.

압력변화에 있어서는 BD-70%이 순수한 바이오디젤인 BD-100%과 혼합물인 BD-70%에 비해서 다소 낮은 34.4bar를 나타내었으며, 이 수치는 BD-100%과 BD-70%의 관계에서 나타나는 경향성과 일치한다. 즉 순수한 바이오디젤의 함량이 높을수록 압력이 증가하는 경향을 나타내는 것이다.

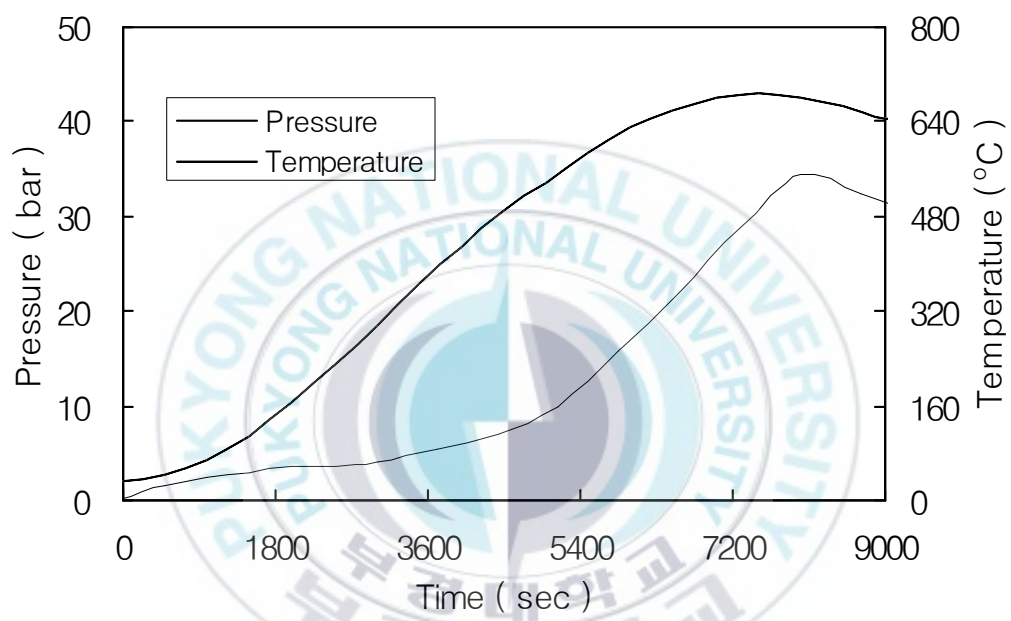


Fig. 6 Relation between pressure and temperature for BD-50%.

4. 3. 4 BD-30%에서 온도와 압력변화

BD-30% 이하의 혼합물에 대해서는 BD-20%, BD-10%, BD-5%으로 보다 세부적으로 실험을 하였다. 이것은 현재 국내에서 산업자원부가 권장하고 있는 5%의 바이오디젤 상업화와 더불어 향후 점진적으로 그 혼합비율을 높일 것을 추진하고 있기 때문에 바이오디젤의 혼합비율을 보다 세부적으로 연구할 필요성이 있었다.

BD-30%에 대한 온도와 압력의 변화를 Fig. 7에 나타내었으며, 밀폐압력용기 내부의 온도의 변화는 순수한 바이오디젤인 BD-100%, BD-70%, BD-50%와 비교하였을 때, 약간 낮아지는 경향을 나타냈으며, BD-30%의 최고온도는 679℃로 나타내었다.

압력변화에 있어서는 BD-30%의 최고압력은 32.8bar로 나타났으며, 순수한 바이오디젤인 BD-100%에서부터 BD-70%, BD-50%, BD-30%로 바이오디젤의 혼합비율이 낮아지면서, 최고압력 또한 점진적으로 낮아지는 경향이 있다.

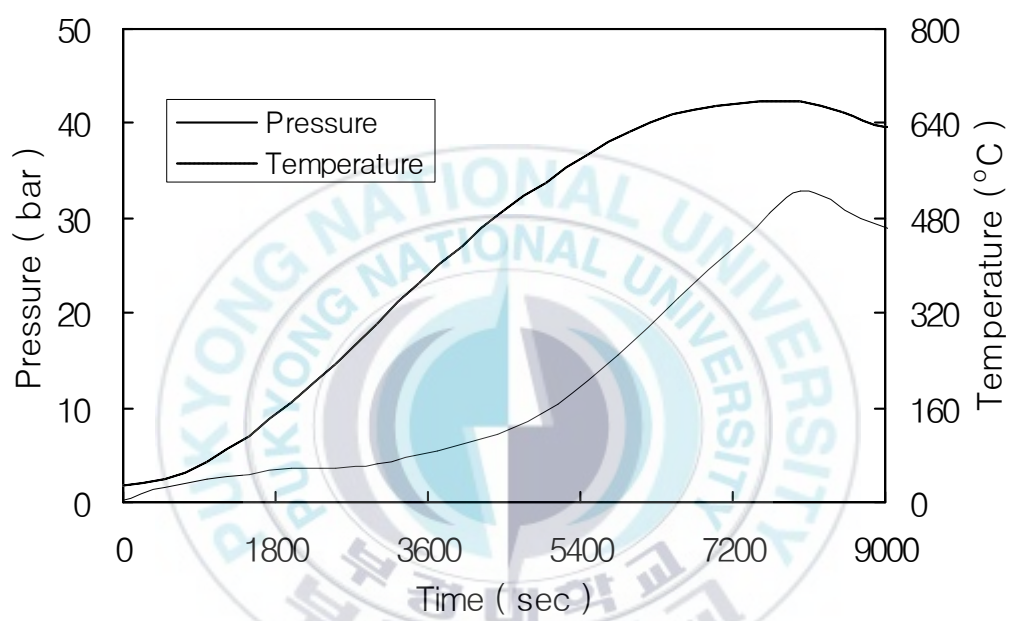


Fig. 7 Relation between pressure and temperature for BD-30%.

4. 3. 5 BD-20%에서 온도와 압력변화

BD-20%의 온도와 압력의 변화에 대한 결과를 Fig. 8에 나타내었으며, 밀폐압력용기 내부의 온도의 변화는 순수한 바이오디젤인 BD-100%, BD-70%, BD-50%과 비교하였을 때는 약간 낮아지는 경향을 나타내고 있으나, BD-30%와는 거의 동일한 온도인 680℃를 나타내었다.

압력변화에 있어서도 BD-20%의 최고압력은 31.88bar로 나타났으며, BD-100%, BD-70%, BD-50%과 비교하였을 때는 계속해서 낮아지는 경향을 나타내고 있으나 BD-30%의 결과와 비교하면 이전의 값보다는 차이가 줄어드는 현상을 나타내고 있다. 결국 BD-20%과 BD-30%을 비교하여 보면, BD-30%의 압력이 약간 높기는 하지만 BD-20%과 거의 동일한 수준의 변화를 나타내고 있다.

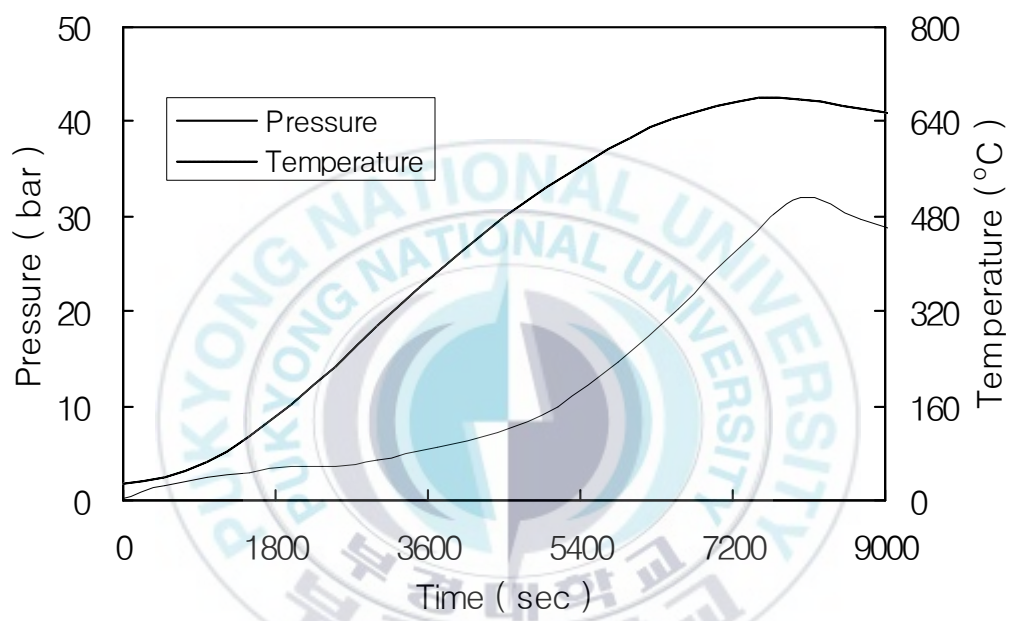


Fig. 8 Relation between pressure and temperature for BD-20%.

4. 3. 6 BD-10%에서 온도와 압력변화

현재 국가에서 권장하는 농도의 2배에 해당하는 BD-10%의 온도와 압력의 변화에 대한 결과를 Fig. 9에 나타내었으며, 밀폐압력용기 내부의 온도의 변화는 순수한 바이오디젤인 BD-100%, BD-70%, BD-50%의 변화율에 비해서, BD-30%과 BD-20%, 그리고 BD-10%은 거의 동일한 온도인 678℃를 나타내었다.

압력변화에 있어서는 BD-10%은 31.15bar의 최고압력을 나타내었으며, BD-20%의 결과와 비교하면 소폭 줄어드는 경향을 나타내었다.



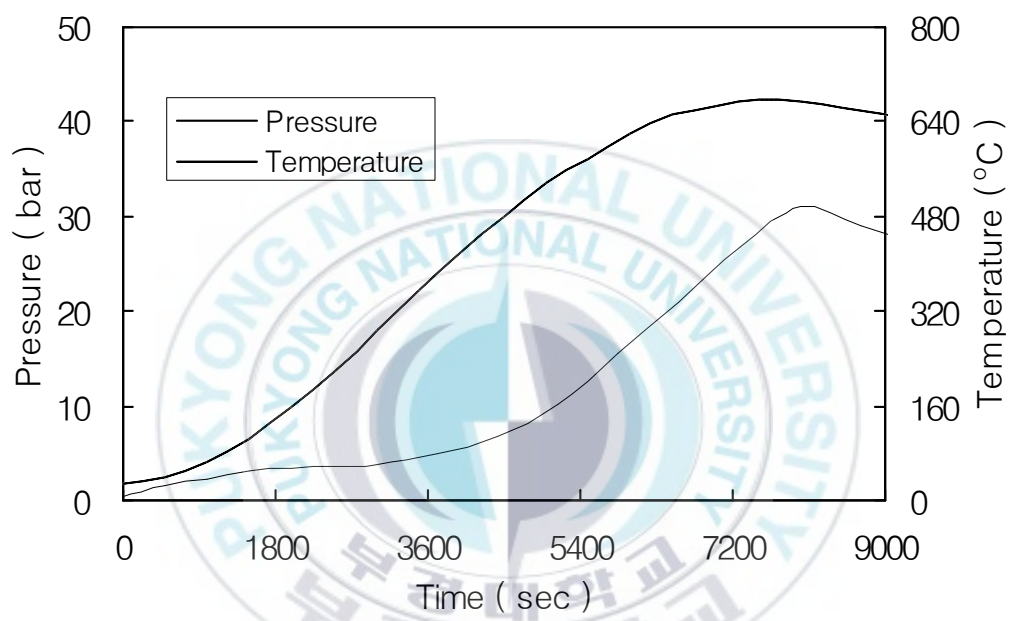


Fig. 9 Relation between pressure and temperature for BD-10%.

4. 3. 7 BD-5%에서 온도와 압력변화

국내의 산업자원부가 모든 차량용 디젤에 2010년까지 바이오디젤 혼합 목표치인 BD-5%에 대한 온도와 압력의 변화를 Fig. 10에 나타내었다.

밀폐압력용기 내부의 최고온도는 675℃로 나타났으며, 약 900초가 경과하면서부터 온도가 상승하였으나 전체적인 온도의 경향성은 BD-100%, BD-70%, BD-50%, BD-30%, BD-20%, BD-10%과 동일한 경향을 나타내고 있다. 단 순수한 바이오디젤의 혼합비율이 낮아지면서 온도도 약간씩 낮아지는 경향을 나타내고 있다.

압력변화에 있어서는 BD-5%은 30.45bar의 최고압력을 나타내었으며 BD-100%, BD-70%, BD-50%, BD-30%, BD-20%, BD-10%의 전체적인 경향성과 비교해 볼 때, BD-30%, BD-20%, BD-10%의 압력과 온도의 변화가 아주 적은 것은 결과적으로 농도의 변화가 크지 않았기 때문이라고 판단된다. 따라서 압력감소에 있어서 거의 동일한 비율로 감소하는 경향을 나타내었다.

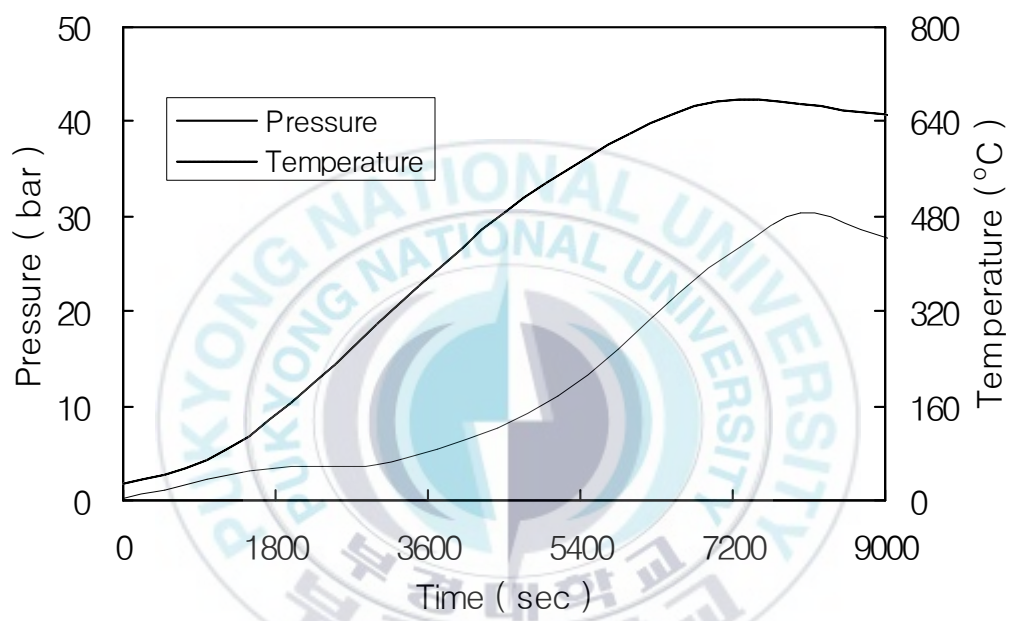


Fig. 10 Relation between pressure and temperature for BD-5%.

4. 3. 8 Petrodiesel의 온도와 압력변화

현재 국내에서 사용되는 차량용 디젤(Petro diesel)을 가지고 실험한 결과가 Fig. 11에 나타내어져 있다. 순수 Petro diesel의 최고온도는 589℃로 나타났으며 최고압력은 29.75bar로 나타났다.

Petro diesel의 경우는 BD-5%에 비하여 온도나 압력이 대폭 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 특히 온도변화에 있어서 BD-100%, BD-70%, BD-50%, BD-30%, BD-20%, BD-10%, BD-5%와는 완전히 다른 온도를 나타내고 있다. 이는 Petro diesel에 비해 상대적으로 큰 분자를 가진 바이오디젤이 약 5%의 적은 양이 혼합될 지라도 연소에 있어서는 다소 영향을 미치는 것으로 이해된다.

또한 이러한 온도의 영향에 의해서 압력에 있어서도 다소 차이가 있으나 BD-100%부터 BD-70%, BD-50%, BD-30%, BD-20%, BD-10%, BD-5%에 이르기 까지 전체적인 경향성을 볼 때 거의 순차적인 압력이 형성되는 것으로 나타났다.

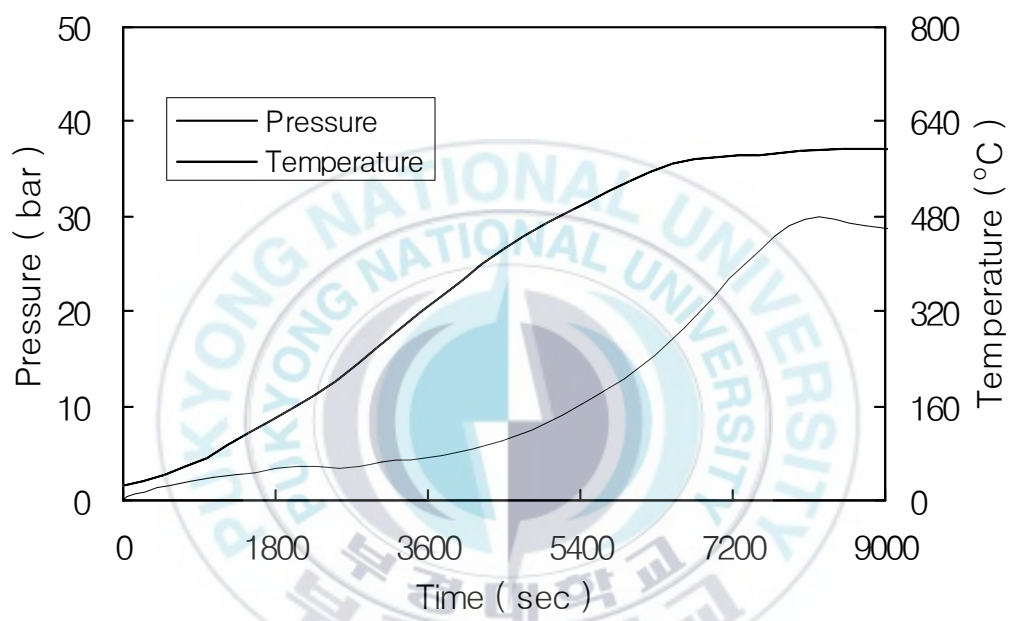


Fig. 11 Relation between pressure and temperature for Petro diesel.

4. 3. 9 최대 압력과 온도

열적변화에 따라서 나타나는 최대압력과 온도는 순수 물질이든 혼합물질이든 그 물질이 연소라는 현상을 통해서 나타나게 되므로, 실제 내연기관에서 일어나는 현상과 거의 동일할 것으로 판단된다. 물론 디젤용 차량의 내연기관 연소는 엄격히 고온의 연소실에 분무상태의 연료를 투입하며, 압축에 의해 발화온도가 낮아지는 가운데에서 일어난다. 그러나 본 실험에서는 초기 온도가 상온에서부터 시작하여 서서히 온도를 증가되면서 연소가 일어난 것이기 때문에 다소 결과에 대한 차이는 있겠으나 완전히 밀폐된 상태에서 완전연소 상태에 도달되는 가운데에 발생된 온도와 압력을 비교한 것이므로 내연기관의 연소와의 연소속도를 제외한다면 상당히 연관성이 높은 결론이라고 말 할 수 있다.

Fig. 12는 최대압력의 변화를 나타낸 것으로 바이오디젤의 혼합비율이 증가함에 따라서 압력이 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 Fig. 13은 최대온도의 변화를 나타낸 것으로 차량용디젤의 경우는 대단히 낮은 온도를 나타내었고, BD-5%부터 BD-100%까지는 거의 비슷한 온도분포를 나타내었다.

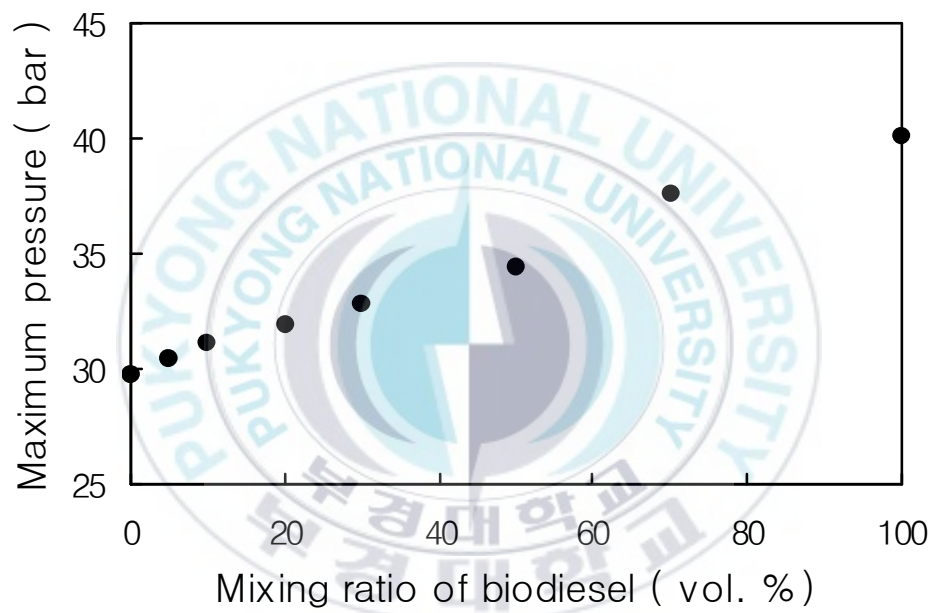


Fig. 12 Maximum pressures of biodiesel mixtures.

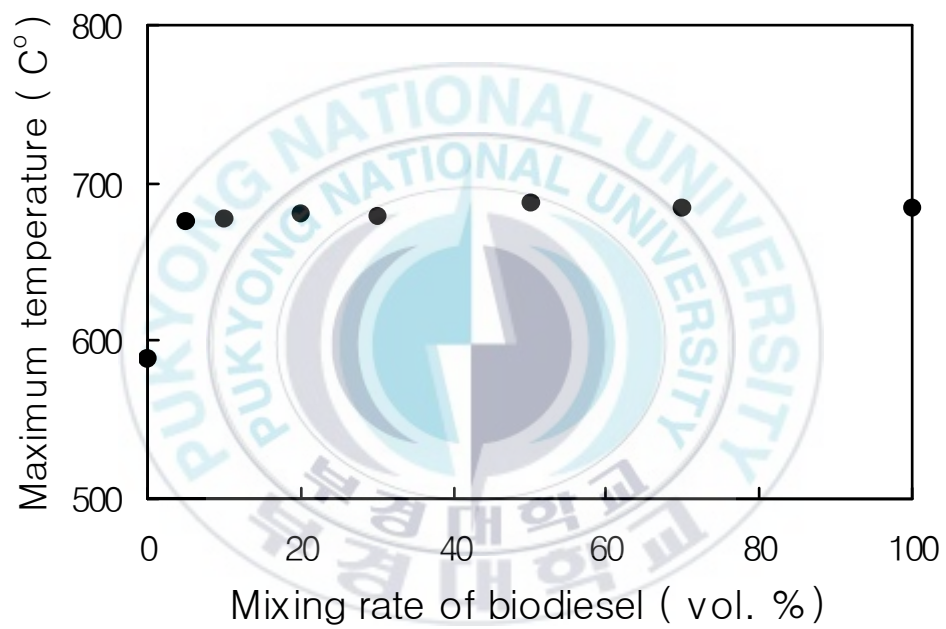


Fig. 13 Maximum temperature results of biodiesel mixtures.

5. 결 론

본 연구는 점진적으로 보급화 되어 생산 및 사용량이 증가할 바이오디젤에 대한 인화점 및 열적특성에 관한 연구로서, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 클리브렌드 개방식을 이용한 인화점을 측정한 결과 BD-100%, BD-70%, BD-50%, BD-30%, BD-20%, BD-10%, BD-5% 및 차량용디젤의 인화점은 182℃, 107℃, 86℃, 72℃, 70℃, 66℃, 62℃ 및 58℃를 구하였으며, 이들 결과로부터 바이오디젤의 함량이 증가 할수록 인화점이 증가하는 것을 알 수 있었다.

2) 테그 밀폐식 인화점 측정기를 이용하여 90℃ 이하의 인화점을 지니는 BD-50%, BD-30%, BD-20%, BD-10%, BD-5% 및 차량용디젤에 대한 인화점을 측정한 결과 83℃, 70℃, 68℃, 64℃, 60℃ 및 54℃를 구하였다. 이들의 값을 클리브렌드 개방식 측정결과 값과 비교하여 보면 테그 밀폐식 인화점이 상대적으로 낮게 나타났으며, 전체적인 경향성에 있어서 클리브렌드 측정과 동한 바이오디젤의 함량 증가에 따라서 인화점이 상승하는 경향을 나타내었다.

3) 소형 밀폐압력용기를 이용하여 압력변화를 관찰한 결과 차량용 디젤에 비하여 상대적으로 분자량이 큰 바이오디젤이 많이 함유 될수록 최대압력이 높아지는

경향을 나타내었으며, 순수 차량용 디젤에 비하여 순수 바이오디젤은 10bar 이상의 압력을 나타내었다.

4) 소형 밀폐압력용기의 실험을 통하여 온도변화를 관찰한 결과 순수 차량용디젤을 제외하고는 거의 동일한 수준의 최대온도를 나타내었으며, 시간 변화에 따른 온도변화 또한 거의 유사하게 나타났다.



참고문헌

- 1) J. Sheehan, V. Camobreco, J. Duffield, M. Graboski, H. Shapouri, "Life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in an urban bus", NREL Report, pp.3-4, 1998.
- 2) Website of Brevard Biodiesel Blog, "What kind of Vegetable Oil is that", <http://brevardbiodiesel.org/vegoil.html>, 10, Dec., 2006.
- 3) T. Samukawa, M. Kaieda and T. Matsumoto et al., "Pretreatment of immobilized *Candida antarctica* lipase for biodiesel fuel production from plant oil", Journal of Bioscience and Bioengineering, Vol.90 (2), pp.180-183, 2000.
- 4) A. Demirbas, "Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics", Energy Conversion and Management, Vol.47 (15-16), pp.2271-2282, 2006.
- 5) 조선경제, 제26623호, B3면, 2006년 7월 28일.
- 6) V. Makareviciene and P. Janulis, "Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester", Renewable Energy, Vol.28 (15) , pp.2395-2403, 2003.

- 7) 陸演洙, 趙泰濟, 全成均, 俞龍鎬, “化工安全工學”, 東和技術, pp.200-205, 2002 .
- 8) 安全工學協會編, “火災”, 海文堂, pp.23-26. 1983.
- 9) United National “Recommendations on the Transport of Dangerous Goods”,
11th revised edition, 1999.
- 10) X. Liu & K. Hasegawa, “On the Measurement of Violence in the Thermal
Decomposition of Self-reactive Substances by the Miniclosed Pressure
Vessel test”, OECD-IGUS-Adhoc-EOS, Japan, 2000.
- 11) J. Peng & K. Hasegawa, “On the Measurement of Violence in the Heating
Decomposition of Self-reactive Substances”, Loss Prevention and Safety
Promotion in the Process Industries, Elsevier Science B. V., vol.1, pp.287-301,
1995.
- 12) B. J. Thomson, “International Cooperation in Hazardous Materials Accident
Prevention”, J. Loss Prev. Process Ind., Vol.12 (3), pp.217-225, 1999.

Study on Thermal Characteristics and Flash Point of Biodiesel

Sang-hwan Park

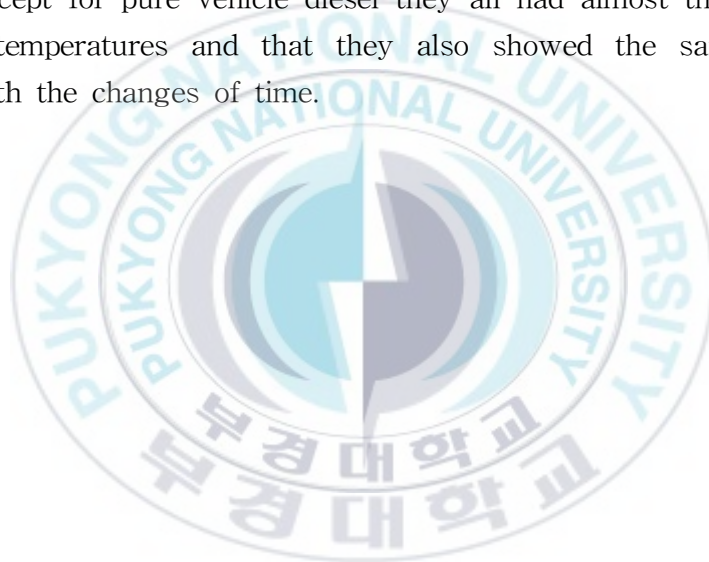
Dept. of Safety Engineering, Graduate School of Industry,
Pukyong National University

Abstract

This study examined the thermal characteristics and flash points of biodiesel and the results are as follows.

- 1) The measurement by the use of Cleveland open cup flash tester revealed that BD-100%, BD-70%, BD-50%, BD-30%, BD-20%, BD-10%, BD-5% and petroleum diesel have flash points of 182°C, 107°C, 86°C, 72°C, 70°C, 66°C, 62°C and 58°C respectively, which confirms that flash point increases with more percentage of biodiesel contained.
- 2) The measurement by the use of Tag closed cup flash tester showed that BD-50%, BD-30%, BD-20%, BD-10%, BD-5% and petroleum diesel have flash points of 83°C, 70°C, 68°C, 64°C, 60°C and 54°C respectively, so we can draw the same conclusion as Cleveland open cup tester showed that the flash point rises with more biodiesel contained, though the figures are relatively small compared to the flash points of Cleveland open cup tester.

- 3) The observation of the pressure changes by the use of MCPVT indicates that the maximum pressure tends to go up as more biodiesel, which has relatively bigger molecule size than vehicle diesel, is added and that pure biodiesel has a pressure of more than 10bar compared to pure vehicle diesel.
- 4) The observation of the temperature changes by the use of MCPVT points out that except for pure vehicle diesel they all had almost the same level of maximum temperatures and that they also showed the same temperature changes with the changes of time.



감사의 글

3년 동안 울산·부산을 통학하며 맺은 배움의 결실이 너무나도 가슴에 벅차 오른다. 새로운 것을 배우는 기쁨과 보람도 있었지만 때론 학문의 어려움과 피곤함에 좌절할 때도 있었습니다. 하지만 주위 분들의 조언과 도움으로 지금의 결과와 함께 무한한 감회와 고마움에 머리가 숙여 집니다.

본 논문이 있기까지 각별한 관심과 애정으로 지도를 아끼지 않고 끝까지 이끌어 주신 최재욱 지도교수님께 진심으로 머리 숙여 감사드립니다. 아울러 논문의 마지막 수정까지 격려와 조언을 주시고 애써주신 이내우 교수님, 권오현 교수님께 감사드리며, 학문의 부족함을 가르침으로 베풀어 주신 박외철 교수님, 이동훈 교수님, 장성록 교수님, 이의주 교수님, 오창보 교수님께도 무한한 감사의 말씀을 드립니다.

아울러 GLS 김진철 회장님을 비롯한 회원님과 화공안전실험실의 임우섭 박사님 그리고 여러 후배님들의 열과 성을 다한 협조에 대해서도 진심어린 감사를 드리며, 학업을 무난히 수행할 수 있도록 격려와 지원을 아끼지 않으셨던 한국소방안전협회 김만규 지부장님, 신영민 지부장님, 김영근 지부장님, 정두곤 팀장님, 김의곤 팀장님, 남형복 팀장님, 김상완 팀장님 그리고 전내석 교수님과 임수진 씨께도 지면을 빌어 머리 숙여 감사의 말씀을 드립니다.

학업을 수행하는 동안 깊은 애정과 염려해주신 어머니와 형님·형수님 그리고 든든한 후원과 힘이 되어준 나의 사랑스런 아내 권정심과 아들 형로에게도 감사함을 전하고 싶습니다. 끝으로 나열하지 못했지만 도움을 주신 많은 분들에게도 머리 숙여 감사 드립니다.

2008년 1월

박 상 환 拜上