

바이오디젤연료 위험성평가 Risk Evaluation of Biodiesel

권 경 옥

Kyungok Kwon

전주대학교 공과대학 소방안전공학과
(2008. 8. 26. 접수/2008. 12. 12. 채택)

요 약

바이오디젤은 식물성기름등으로부터 제조시 메탄올과의 반응으로부터 제조되므로 바이오디젤의 잔존 메탄올은 화재폭발위험성을 높일 수 있다. 바이오디젤에 존재하는 메탄올의 위험도를 측정하기 위하여 바이오디젤에 메탄올을 일정 비율로 첨가하여 인화점과 동점도를 측정하였다. 바이오디젤의 인화점은 메탄올의 증가에 따라 현저히 감소하였으며 동점도도 감소하는 것으로 나타났다. 실험결과 바이오디젤 연료에 반응물 메탄올이 잔존하거나 또는 연료의 점성을 낮추기 위하여 첨가되는 메탄올은 바이오디젤의 인화점을 낮추어 화재폭발 위험성이 높은 것으로 나타났다.

ABSTRACT

Biodiesel is manufactured from vegetable oils, etc. in reaction with methanol so that the product of biodiesel may be dangerous due to the methanol remained of it. The risks of methanol remained in biodiesel were studied by measuring flash points and dynamic viscosity to some samples of biodiesel by adding methanol to a certain percentage of. The results of flash points of biodiesel are decreased in accordance with increasing of methanol in biodiesel and also decreasing the dynamic viscosity. It was shown that the risks of explosion of biodiesel are significantly high due to lower flash points resulted from methanol remained in biodiesel fuel as a reactant or adding to biodiesel for reduction of viscosity.

Keywords : Biodiesel, Flash point of methanol, Risk evaluation, Dynamic viscosity

1. 서 론

자동차 연료 등으로 사용되는 화석에너지는 고갈의 위기에 있고 에너지 가격이 상승하고 있어 석유의 전량을 수입에 의존하는 우리나라로서는 에너지의 안전하고 지속적 보급을 위하여 고갈될 염려가 없는 바이오메스에너지에 많은 관심을 기울여야 한다.¹⁻⁴⁾ 엔진연료에 식물성기름을 사용하는 개념은 Rudolf Diesel (1858-1913)이 땅콩기름을 1898년 파리의 세계박람회에서 발표한 것이 시초이고, 그는 또한 1912년 “엔진연료로서의 식물성기름의 사용은 현재는 중요하지 않을 수 있으나 이러한 기름이 석유나 석탄과 같이 중요하게 다루어 질 때가 올 것이다.”¹⁾라고 하였다. 바이오디젤은 디젤엔진을 변경하지 않고 석유디젤 연료로서

사용할 수 있어 특히 유럽에서는 새로운 바이오연료로서 빠르게 성장하고 있다. 바이오디젤연료의 원료는 재배한 콩 또는 폐식용유를 사용하므로 특히 일본과 같은 경우는 폐식용유를 연료로 활용함으로써 연간 4,000톤의 이산화탄소를 격감하고 있다고 주장하고 있다. 바이오디젤은 식물유 또는 가정이나 레스토랑에서 회수된 폐식용유에 메탄올을 반응시켜 점성과 인화점을 낮추어 디젤차에 응용할 수 있도록 연료로 정제한 것이다. 바이오디젤은 생분해성이고 비독성이며 석유디젤 연료보다도 적은 방사성을 가진다. 인화점은 약 130-200°C로 미국 OSHA(Occupational Safety and Health Administration)에서는 비가연성 액체로서 분류한다. 이러한 성질은 순수한 바이오디젤을 연료로 하는 자동차는 석유디젤이나 가연성 가솔린을 사용하는 자동차보다도 사고가 났을 경우 더 안전하다고 할 수 있다.

바이오디젤의 원활한 사용을 위해서는 바이오디젤의

제조, 저장, 유통, 소비의 각 단계에서 기존의 연료와의 성질의 차이를 연구하고 이에 대한 화재 등의 사고 방지대책을 확립하는 것이 필요하다.⁵⁾

본 실험에서는 바이오디젤에 잔존하거나 또는 바이오디젤의 사용성을 향상시키기 위하여 첨가될 수 있는 메탄올에 대하여 인화점과 동점도를 측정하여 예상되는 바이오디젤의 위험도를 측정하였다.

2. 실험

2.1 시약

關東化學의 시약용 특급 메탄올 99.8%을 사용하였으며, 바이오디젤은 일본 滋賀縣 東近江市에서 제공한 것을 이용하였다.

2.2 클리블랜드 개방식 인화점 측정

시료를 시료컵에 표준선까지 넣고 시료면의 기포를 없애고 시험불꽃을 점화하여 화염의 크기가 표준구(직경 4 ± 0.8 mm)에 맞도록 조절하고 시료의 가열을 시작한다. 시료는 매분 $14 \sim 17^\circ\text{C}$ 의 비율로 온도가 상승하도록 하고 55°C 가 되면 매분 $5.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 의 비율로 온도가 상승하도록 조정한다. 예상 인화점 30°C 이하에서 온도계를 읽어 2°C 상승때마다 시료에 시험불꽃을 움직여 1초 정도로 통과시킨다. 클리블랜드 기기는 요시다 제련화학기계의사의 것을 사용하였다.⁶⁾

2.3 동점도 측정

항온조가 부착된 동점도 측정기는 독일의 SITA사의 t60/2을 사용하였다.

3. 결 과

본 실험에서 사용된 바이오디젤의 물리적 성질에 관하여 제조업체가 제공한 자료와 현재 제정되고 있는 일본, 미국, 유럽의 바이오디젤의 기술기준을 Table 1에 나타내었다. 미국 규격은 일본과 유럽에 비하여 기준이 폭이 상당히 완화되어 있다.⁷⁻¹⁰⁾ 본 실험에서 사용한 바이오디젤은 여러 기술기준과 비교하여 밀도와 동점도가 높은 편이고 메탄올이 0.01% 이하로 함유되어 있고 인화점은 184°C 의 것을 사용하였다. 일반적으로 바이오디젤의 인화점은 180°C 정도로 상당히 높아서(위험물제4류, 제3석유류에 해당) 안전성이 높다고 생각되고 있다.

그러나 바이오디젤은 공기 중에서 쉽게 과산화물을 생성하며 디젤연료와 비교하여 폭발적으로 연소할 수 있다. 또한 연료 제조 시 사용되는 메탄올이 완전히 제거되지 않는 경우 바이오디젤 연료에 잔존하여 바이오디젤 연료의 잔존 위험성을 높일 수 있다.¹¹⁻¹⁴⁾ 바이오디젤 연료에 메탄올이 포함될 경우의 위험도를 측정하기 위하여 제조업체가 제공한 바이오디젤에 메탄올을 1%, 1.25%, 1.5%, 2%를 무게비로 첨가하여 혼합물의

Table 1. The comparisons of specification of biodiesels between standards and sample used in this research

Item	Unit	Japan code 2002.3 (Kyoto city standard)	EU code EN14214 2003.7	USA code ASTM D6751 2002.1	Biodiesel** (sample)
Density (15°C)	g/ml	0.86~0.90	0.86~0.90	0.88	0.8856
Dynamic viscosity (40°C)	mm ² /s	3.5~5.0	3.5~5.0	1.9~6.0	5.407
Flash point	°C	100 이상	120 이상	130이상	184 (coc*)
Methyl Alcohol	%	0.2이하	0.2이하	-	<0.01

*coc : Cleveland open cup.

**Data from manufacturer.

Table 2. The flash points of biodeisel with methyl alcohol

Biodiesel	Methyl Alcohol(%)				
	0%	1%	1.25%	1.5%	2%
Flash Points(°C) coc*	184	170	164	90	70
logP(mmHg)	4.3444	4.2162	4.1587	3.2818	2.9724
P(mmHg)	22100.61	16451.78	14411.58	1913.313	938.4974

*coc : Cleveland open cup

인화점을 측정하였다(Table 2).

Antoine-type 방정식 (1)과 Regression 상수²⁾를 이용하여 증기압의 상관관계를 계산하였다.

$$\log_{10}P = A + B/T + C\log_{10}T + DT + ET \quad (1)$$

P : Vapor Pressure, mmHg

A,B,C,D, and E: Regression coefficients for chemical compound[2]

T : Temperature, K

바이오디젤의 인화점은 메탄올이 증가함에 따라 유의하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 우리나라의 위험물 안전관리법에 의하면 바이오디젤연료는 위험물에 분류되지만 미국은 인화점 93°C 이하인 물질을 위험물로 분류하므로 순수한 바이오디젤은 위험물로 분류되지 않는다. 그러나 메탄올이 1.5% 포함된 바이오디젤은 인화점이 90°C로 낮아져 미국기준으로도 위험물에 속하게 된다. 바이오디젤의 잔존 메탄올은 소량으로도 인화점을 감소시킬 수 있으므로 제조시 잔존 메탄올의 함유량의 검사는 유의할 필요성이 있다. 바이오디젤은 경유보다도 밀도와 점도가 높고, 중량비로 약 10%의 산소를 함유하고 있으며 유탄분은 10 ppm으로 아주 적

고 또한 생분해성이므로 하천과 해양 혹은 토양에 유출되었을 경우 안전하다고 생각된다.¹²⁻¹⁴⁾ 그러나 폐식용유로부터의 에스테르화 반응으로 생성되므로 점성이 높고 유동점이 높다. 그러므로 실제로 사용되기 위해서는 윤활성 향상제의 첨가를 필요로 한다. 바이오디젤의 제조업체는 특히 한냉지에서 이러한 바이오디젤의 사용성을 높이기 위하여 점도를 낮추는데 메탄올을 첨가하기도 한다. 메탄올 첨가에 의한 바이오디젤의 동점도의 변화를 Figure 1과 2에 나타내었다. Figure 1은 제조업체가 제공한 것으로 메탄올이 포함되어있지 않은 동점도의 그래프이고 Figure 2는 바이오디젤에 1.5%의 메탄올을 포함시킨 동점도(η)의 결과이다.

메탄올의 첨가에 따라 바이오디젤의 동점도가 감소되는 것을 알 수 있다. 바이오디젤의 메탄올을 0%, 1%, 1.25%, 1.5%, 2%의 첨가에 따른 동점도의 변화를 표로 Table 3에 나타내었다.

평균적으로 시판되고 있는 경유의 동점도는 3.8(mPa·s) 정도¹⁴⁾이다. 바이오디젤에 메탄올이 첨가되는 경우 2%의 메탄올 함유 바이오디젤의 동점도는 5.487(mPa·s)이므로 시판되고 있는 경유의 동점도와 유사하게 하기 위해서는 더 많은 메탄올의 첨가를 필요로 한다. 낮은 농도의 메탄올의 바이오디젤의 첨가는 유의하게 바이오디젤의 점도를 낮추지는 않는 것으로 생각된다. 그러므로 제조업체에서 바이오디젤의 사용성을 높이기 위하여 점도를 낮추는데 다량의 메탄올을 첨가할 경우 고농도의 메탄올을 첨가하게 되므로 이것은 인화점을

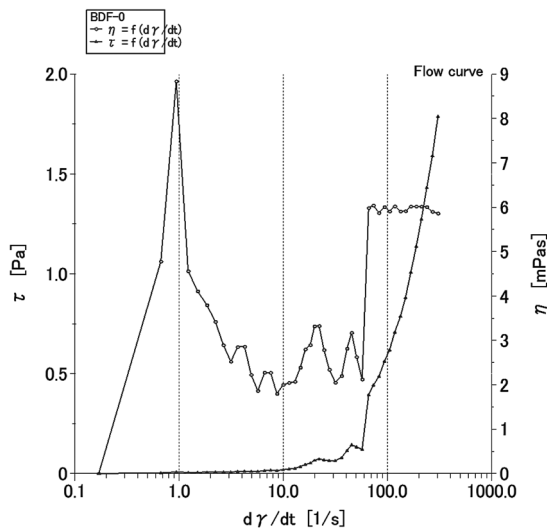


Figure 1. Diagram of dynamic viscosity of biodiesel without methyl alcohol.

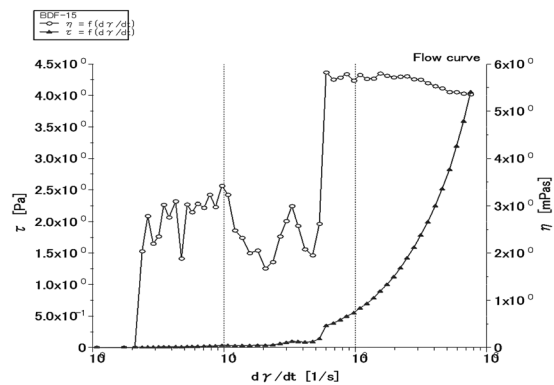


Figure 2. Diagram of dynamic viscosity of biodiesel with 1.5% methyl alcohol.

Table 3. Dynamic viscosity of biodiesel with methyl alcohol

Biodiesel	Methyl Alcohol(%)				
	0%	1%	1.25%	1.5%	2%
Dynamic Viscosity η (mPa · s)	5.859	5.799	5.713	5.595	5.487

낮추어 화재폭발 위험성을 더욱 높게 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

바이오디젤은 제조시에 메탄올을 원료로 하여 제조되므로 연료에 잔존할 수 있는 메탄올의 위험성에 대하여 인화점과 동점도를 측정하여 위험도를 평가하였다. 실험결과 메탄올은 바이오디젤의 인화점을 낮추어 화재폭발의 위험성을 높이는 것으로 나타났다. 또한 메탄올의 낮은 % 농도에서는 동점도가 유의하게 낮아지지 않으므로 낮은 점도를 얻기 위해서는 다량 메탄올 첨가를 필요로 하는 것으로 나타났다. 바이오디젤의 화재폭발위험성은 소량의 메탄올에 의하여 영향을 받므로 산화안정성, 열안정성, 저장안정성 등과 함께 바이오디젤의 위험도에 영향을 미치는 중요한 요소로서 반드시 평가되어 고려되어야 한다는 결론을 얻었다.

참고문헌

1. Cyberlipid center URL : <http://www.cyberlipid.org/glycer/biodiesel.htm#1>
2. C.L. Yaws, Chemical Properties Handbook, Physical, Thermodynamics, Environmental, Transport, Safety, and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals, McGRAW-HILL(1999)
3. T. Hoshino, Y. Iwata, and H. Koseki, "Oxidation Stability and Risk Evaluation of Biodiesel", Thermal Science, Vol.11, No.11, pp.87-100(2007).
4. H. Tshtomu, Combustion theory, Corona publishing Co., LTD.
5. Fire Protection Handbook 9th Edition vol II(2003).
6. KS M 2010, Testing Methods for Flash Point of Crude Oil and Petroleum Products.
7. S. Yagyu, "The Graph on the Temperatures of Flash-points-flammability Limits", J. Japan Soc. Safety Engineering, Vol.3, No.24, pp.152-158(1985).
8. R.L. McCormick, T.L. Allema, M. Ratcliff, L. Moens, and R. Lwarenc, Survey of the Quality and Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends in the United States in 2004, Technical report NREL/TP-540-38836 October(2005).
9. Review on Biodiesel Standardization World-wide, IEA Bioenergy, May, pp.53(2004).
10. The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 3th Edition(2002).
11. K. Kwon, D.W. Lee, Y. Iwata, and H. Koseki, "The flash point of n-Decanol", Journal of Loss Prevention, Vol.4, No.21, pp.478-480(2008).
12. K. Yamane, "Future Aspects of Biodiesel Fuel, Journal of Society of Automotive Engineers of Japan", Vol.11, No.58, pp.17-22(2004).
13. K.S. Tyson, Biodiesel Handling and Use Guideline, NREL/TP-580-30004, August(2001).
14. <http://en.wilipedia.org/wiki/viscosity>